

DE LA TENEUR EN IODE

DES

N° 105

ALGUES DE BRETAGNE

DIFFÉRENTS MODES D'EXTRACTION DE L'IODE

ÉTAT ACTUEL DE LA QUESTION

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 16 Juillet 1917

PAR

A. DESMOIRES

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

CORRESPONDANT A LA SOCIÉTÉ MYCOLOGIQUE DE FRANCE

PHARMACIEN AIDE-MAJOR DE RÉSERVE

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

JURY : { MM. JADIN, *Professeur, Président.*
FONZES-DIACON, *Prof.* }
TARBOURIECH, *Agrégé.* } *Assesseurs*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE

Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1917



Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ☉)	<i>Directeur.</i>
F. JADIN (I. P. ☉)	<i>Assesseur.</i>
E. IZARD (I. P. ☉)	<i>Secrétaire.</i>
H. GOT (I. P. ☉)	<i>Secrétaire honoraire.</i>

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ☉).	{ <i>Histoire naturelle des médi-</i> <i>caments. Botanique.</i>
G. MASSOL (I. P. ☉)	<i>Physique.</i>
C. ASTRE (I. P. ☉)	<i>Chimie générale.</i>
N.	<i>Matière médicale.</i>
F. JADIN (I. P. ☉)	<i>Pharmacie.</i>
H. IMBERT (I. P. ☉)	<i>Chimie analyt. et Toxicologie</i>
H. FONZES-DIACON (I. P. ☉).	<i>Chimie minérale.</i>

PROFESSEUR ADJOINT

M. A. ASTRUC (I. P. ☉)	{ <i>Pharmacie galénique.</i> <i>Toxicologie.</i>
----------------------------------	--

CHARGÉS DE COURS

MM. L. GAUCHER (I. P. ☉).	{ <i>Botanique cryptogamique.</i> <i>Microbiologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ☉).	{ <i>Chimie biologique.</i> <i>Chimie organique.</i>
M.-A. FAUCON (A. ☉)	<i>Hydrologie.</i>
A. JUILLET (A. ☉)	<i>Zoologie.</i>
MOYE, prof. Fac. Droit (I. P. ☉)	<i>Législation pharmaceutique.</i>

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ☉).
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ☉).
A. JUILLET (A. ☉).
M. A. FAUCON (A. ☉).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (A. ☉)	<i>Physique.</i>
A. JUILLET (A. ☉)	<i>Histoire naturelle.</i>
FARRÉ (A. ☉)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>

NOTA. — L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES SOEURS

A MA FIANCÉE

A MES BONS AMIS WALTER

A. DESMOIRES.

A MON PRÉSIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JADIN

A MONSIEUR LE PROFESSEUR FONZES-DIACON

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TARBOURIECH

A. DESMOIRES.

AVANT-PROPOS

En terminant ce travail, nous tenons à exprimer toute notre gratitude à nos maîtres de l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, et plus particulièrement à M. le professeur Jadin, qui nous inspira ce travail et nous fournit, dans son cours de pharmacie chimique, les données qui nous ont guidé dans notre thèse et les conseils qui nous ont permis de la mener à bien.

Nous avons développé, avec la question principale qui nous avait été désignée, l'histoire de l'extraction de l'iode et avons essayé de donner avec force détails la marche intégrale de cette industrie. Il ressort de notre travail que l'industrie de l'iode doit être favorisée et développée de plus en plus, car, bien conduite, elle est d'un gros rapport. Nos ennemis l'avaient si bien compris que, en Bretagne même, plus particulièrement dans la région de Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord), une maison allemande expédiait à Hambourg, environ annuellement : 3 000 tonnes de goémon frais dont l'agriculture et l'industrie nationales étaient ainsi privées, tandis que la maison allemande qui traitait ce goémon pour l'extraction de l'iode et de ses sous-produits faisait de brillantes affaires dont profitait ce pays à qui nous rachetions une grande partie des produits extraits de notre goémon.

Nous adressons tous nos remerciements, pour les renseignements qu'ils nous ont si obligeamment donnés (bibliographie, détermination des espèces d'algues, etc.) à :

MM. les professeurs L. Joubin et Mangin, de l'Institut océanique de France et du Muséum d'histoire naturelle à Paris ;

M. le professeur Thoulet, professeur honoraire, agrégé de la Faculté des sciences de Nancy ;

M. Delalande, professeur agrégé au lycée de Brest ;

M. Crinon, directeur de la Société coopérative des pharmaciens pour la fabrication de l'iode et de ses dérivés ;

M. Caroff, directeur de l'usine d'iode de Ploudalmézeau (Finistère) ;

M. Glaizot, directeur de l'usine d'iode de l'Aber-Wrach (Finistère) ;

MM. Poulenc, fabricants de produits chimiques, à Paris.

DE LA TENEUR EN IODE
DES
ALGUES DE BRETAGNE

DIFFÉRENTS MODES D'EXTRACTION DE L'IODE

ÉTAT ACTUEL DE LA QUESTION

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA MÉDICATION IODIQUE

La médication iodique est connue depuis des milliers d'années. Il est intéressant de faire ressortir l'importance du fait qui a porté les peuples, à l'insu les uns des autres, à employer dans les même cas l'éponge, les Fucus, les eaux mères des salines, l'huile de foie de morue. Il y a là une force de coïncidence irrésistible. Depuis un temps impossible à préciser, les Chinois, ce peuple observateur, patient par excellence, se servaient, surtout contre le goître, des plantes marines et des éponges.

M. Stanislas Julien, de l'Institut (1), professeur au Collège de France, rapporte ce document curieux de la

(1) Dorvault *Iodognésie*.

médecine chinoise, dont les ouvrages de matière médicale européens ne donnent nullement mention. Il s'agit, en la matière, de la formule de plusieurs préparations très usitées autrefois en Chine.

Goitre. Extrait du Pen-thsao-kang-Mo de Lichi-tchin, qui le présenta à l'empereur entre 1567 et 1573. Livre 19. F^o 28. Vin de plantes marines.

« Ce vin guérit le goitre. Prenez une livre de plantes marines ; enveloppez-les dans un morceau d'étoffe de soie, et faites-les tremper dans deux ching (sorte de mesure) de vin (eau-de-vie de grain faible). Dans le printemps et l'été, on en boit deux fois par jour ; en automne et en hiver, trois fois. Quand ce vin est épuisé, on recommence. On peut aussi, après avoir bien lavé ces plantes pour en enlever les principes salins, les réduire en poudre, pétrir cette poudre avec du miel, et en former des pilules dont on fait usage trois fois par jour. »

Ibid. F^o 30. Autre recette

« Quand le goitre commence à se former, et qu'il a déjà la grosseur d'un noyau d'abricot, on prend une once d'éponges, on la lave pour enlever les parties salines ; on la fait sécher au soleil, et on la réduit en poudre. On en prend un dixième d'once que l'on enveloppe dans du coton, et on la fait tremper dans de bon vinaigre. On la met ensuite dans la bouche, et on la suce. Quand elle n'a plus de saveur, on la remplace par une quantité semblable préparée de la même manière. »

Autre recette

« Quand l'enveloppe du goitre commence à grossir, prenez de l'éponge et des plantes marines par parties égales ; réduisez-les en poudre que vous pétrissez avec du miel, et formez-en des pilules grosses comme des noyaux d'abricot. Vous les mettez dans votre bouche et les mâchez et sucez jusqu'à ce qu'elles aient perdu leur saveur, auquel cas vous les remplacerez. »

Les Chinois employaient aussi, intus et extra, le sel marin brut qui, comme on le sait, contient toujours quelque peu d'iode et de brome.

La découverte des propriétés fondantes des productions marines iodifères sur le goitre est d'autant plus curieuse et paradoxale que cette affection n'existe point sur les côtes maritimes, mais seulement dans l'intérieur des terres.

Encore aujourd'hui, les algues présentent en Orient une telle importance économique qu'elle n'a pas échappé aux premiers descripteurs des algues marines de ce pays.

De même, au XIII^e siècle, en France, il était courant de faire absorber une poudre d'éponges torréfiées, qui guérissait du goitre et des écrouelles (1). La médication iodique comptait alors beaucoup d'adeptes. Des algues comme les *Ulva* et un certain nombre de *Fucales* étaient carbonisées et employées contre le goitre et la scrofule, et notamment le *Fucus vesiculosus* L. et

(1) Gatin et Perrot. *Les algues alimentaires d'Extrême Orient*. (Annales de l'Institut océanographique de France, tome III, Mémoire I, 1911. Masson, édit., Paris.

Halydrys siliquosa Lyngb. Au xvii^e siècle, on connaissait ces algues, en thérapeutique, sous le nom d'*Ethiops vegetabilis*. On a également utilisé cette préparation contre l'obésité. L'emploi du *Fucus vesiculosus* remonte d'ailleurs à une haute antiquité. Il fut employé à divers usages : contre la goutte (Pline), le cancer, les scrofules (Gaubius, Baxter, etc.). Il fut recommandé par Galien comme rafraîchissant. En 1769, Russel le préconisait contre le goitre. Au cours du xix^e siècle, époque à laquelle l'iode venait d'être découverte, il ne faut pas s'étonner qu'il fut formulé par divers médecins, non des moindres, comme Laënnec, Duparc, etc. On a employé les algues comme médication iodée, parfois sous forme de poudre, vins, tablettes, tisanes, et, aujourd'hui encore, les « empiriques » et les « dormeuses » qui parcourent la Bretagne de village en village, et dont le nombre diminue heureusement de plus en plus, ordonnent toujours à leurs trop crédules clients des macérations d'algues brunes dans du vin blanc pour les guérir « à tout jamais » des écrouelles, des « maladies de langueur » et du cancer.

On se rend donc facilement compte combien importante a été, de tout temps, cette médication par les algues ou l'iode. Aussi Dorvault, en 1850, s'écriait-il bien haut : « Il y a un fait acquis, celui de la propriété antistrumeuse de l'iode, fait immense, et pour lequel il est bien permis de s'enthousiasmer. Demander, en effet, aujourd'hui si l'iode fond les engorgements strumeux, ne serait-ce pas demander si l'opium fait dormir ?.. » Et à ceux qui restaient sceptiques quant aux résultats de la thérapeutique iodée, ce même Dorvault répondait :

« Mais, à côté de notre admiration et comme pour la contrebalancer, nous avons dit qu'il fallait encore dis-

tinguer, comme aussi nous avons avancé que beaucoup de cas rebelles ne l'étaient peut-être pas tant par le fait de l'inefficacité de l'agent thérapeutique que par défaut d'un bon dosage ou d'un bon mode d'administration ; qu'en un mot, il y avait beaucoup à faire..... Que l'on scrute donc bien nos paroles, qu'on leur conserve leur véritable portée, et l'on reconnaîtra que nous ne méritons pas le reproche dont nous nous défendons, parce qu'il nous a déjà été adressé. »

CHAPITRE II

HISTOIRE CHIMIQUE DE L'IODE

DÉCOUVERTE DE L'IODE. — HISTOIRE DE L'INDUSTRIE

La découverte de l'iode a joué un rôle capital dans le développement de la chimie théorique et dans celui de la thérapeutique. Les importantes applications médicales de l'iode ont provoqué l'industrie de ce métalloïde. Bernard Courtois isole l'iode des eaux mères du salin de varechs au commencement de 1812, mais ce n'est que le 29 mars 1813 que Clément présente le nouveau corps à l'Institut et en décrit les principales propriétés dans un mémoire intitulé : « Découverte d'une substance nouvelle dans le varech par M. B. Courtois ».

A titre de document, nous reproduisons le texte de ce court mémoire :

« Les eaux mères des lessives de varechs contiennent en assez grande quantité une substance bien singulière et bien curieuse ; on l'en retire avec facilité ; il suffit de verser de l'acide sulfurique sur ces eaux mères, et de chauffer le tout dans une cornue dont le bec est adapté à une allonge et celle-ci à un ballon. La substance qui s'est précipitée sous la forme d'une poudre noire bril-

lante aussitôt après l'addition de l'acide sulfurique s'élève en vapeur d'une superbe couleur violette, quand elle éprouve la chaleur ; cette vapeur se condense dans l'allonge et dans le récipient sous la forme de lames cristallines très brillantes et d'un éclat égal à celui du plomb sulfuré cristallisé. En lavant ces lames avec un peu d'eau distillée, on obtient la substance dans son état de pureté. La couleur admirable de la vapeur de cette matière suffit pour la faire distinguer de toutes celles connues jusqu'à présent, mais elle a beaucoup d'autres propriétés remarquables qui rendent cette découverte intéressante. Elle est due à M. Courtois, salpêtrier à Paris, qui en fit part à MM. Desormes et Clément, il y a environ dix-huit mois, en les engageant à poursuivre les recherches qu'il avait commencées. »

Courtois, très intéressé, et d'ailleurs fort occupé par sa nitrière artificielle, donne à son compatriote et ami Clément des échantillons du nouveau corps en l'engageant d'en continuer l'étude. Les largesses de Courtois s'étendent ensuite à Gay-Lussac, Ampère, Chaptal, Davy, de passage à Paris, Colin, Vauquelin, Frémy, pharmacien à Versailles ; plusieurs de ces savants utilisent l'échantillon de Courtois et apportent des contributions importantes à la connaissance du nouvel élément. D'ailleurs, au commencement de 1814, Courtois lui-même fait annoncer dans le *Journal de Pharmacie* « que l'iode, nouvelle substance découverte par lui, étant devenue un sujet de recherches pour tous les chimistes, il en a déposé chez MM. Vallée et Bajet, pharmaciens, rue Vieille-du-Temple et rue Saint-Victor. »

L'iode reste sans application jusqu'en 1820. Le docteur genevois Coindet reconnut, avec l'aide de Dumas qui dirigeait alors le laboratoire de pharmacie Le Royer

à Genève, que l'iode était un remède souverain pour le goitre. Sur les indications du jeune chimiste, alors âgé de dix-neuf ans, Coindet employa dans les traitements iodés : la teinture d'iode, l'iodure de potassium, l'ioduré de potassium ioduré... L'iode venait de pénétrer dans l'arsenal thérapeutique pour y prendre chaque jour une place plus grande. Aussi, le 23 juin 1831, dans sa séance publique annuelle, l'Académie des sciences « décernait à Courtois un prix de 6.000 francs pour sa découverte, un prix de 4.000 francs à Coindet pour avoir appliqué l'iode contre le goitre et indiqué l'emploi que l'on pouvait ne faire contre les scrofules, et enfin 6.000 francs à Lujol, qui avait précisé la méthode à suivre dans cet emploi et en avait obtenu d'heureux résultats. » La même année, Daguerre, associé avec Niepce, mettait en évidence l'action de la lumière sur une lame d'argent préalablement exposée aux vapeurs d'iode ; cette action allait servir de point de départ à l'élaboration d'un art nouveau qui devait prendre par la suite un si grand développement, celui de la photographie, et créer du même coup une nouvelle utilisation de l'iode.

Il faut encore citer, parmi les travaux importants de cette première époque de l'histoire chimique de l'iode, les recherches de Vauquel sur les propriétés de l'iode, et celles de Gauthier de Claubry et Colin sur l'action de l'iode sur les corps organiques. Ces derniers découvrirent l'iodure d'amidon qui devait fournir, dans la suite, l'une des plus sensibles réactions analytiques de ce corps simple. Le nom d'iode, donné au nouvel élément, à cause de la couleur de sa vapeur (ιωδης, violet) a été proposé par Gay-Lussac, ainsi que l'indiquent les deux passages suivants pris, le premier, dans un mémoire de Davy, le second, dans un mémoire de Gay-Lussac :

« On a proposé, en France, le nom d'iode pour cette nouvelle substance. et cela, d'après sa couleur dans l'état gazeux ; ce nom vient du grec *ιωδης*, violet... etc., et : « La nouvelle substance à laquelle on pourrait donner le nom d'iode possède .. etc. »

Davy lui donna le nom d'iodine.

Les débuts de l'industrie

L'industrie de l'iode était peu florissante autrefois ; mais en industrie, comme en science, les recommencements sont fréquents ; plus d'une méthode ou d'une idée que l'on avait abandonnées comme ayant fait leur temps, reparaissent un beau jour, un peu transformées, avec des airs de merveilleuses nouveautés. Ne fût-ce qu'à ce titre, il peut être intéressant de rappeler comment s'est constituée en France, vers 1830 à 1840, l'extraction de l'iode qui, pendant quelques années, a fourni une ressource précieuse à la population pauvre des côtes bretonnes et normandes. Jusqu'à la découverte de l'iode et du brome, les varechs avaient été employés seulement pour fournir de la soude, utilisée comme fondant dans la préparation du verre. L'iode, ayant trouvé quelques applications, ainsi que le brome ou muride, isolé en 1826 par Balard, dans les eaux mères des marais salants de Montpellier, diverses fabriques se fondèrent sur le littoral du Cotentin et de la Bretagne pour extraire ces metalloïdes contenus dans les soutes de varechs. Les usines du Cotentin, groupées sous le nom de : « Société des usines réunies de Cherbourg et de Tourlaville », prirent une importance remarquable après que leurs fondateurs, A. de Launay et Villedieu, son associé, se furent adjoint Couturier,

inventeur d'un procédé, breveté le 22 mai 1834, pour l'extraction tant de l'iode que du brome. M. Tissier, dès 1825, s'occupe déjà, à Cherbourg, de la fabrication de l'iode, et, en 1829, il s'associe avec Guilhem pour créer, au Conquet, dans le Finistère, l'usine qui existe encore aujourd'hui. Payen, dans un rapport à la Société d'encouragement à l'industrie nationale, datant de 1839 (1), nous a laissé un tableau de cette jeune industrie déjà florissante à la mort de Courtois (1838). Ce rapport, fait au nom des comités des arts chimiques et des arts économiques sur la grande fabrique de produits des varechs de de Launay, Villedieu, Couturier et Cie, disait : « Une des plus belles conséquences de la découverte de l'iode s'offre à nous aujourd'hui, dans des circonstances dignes du plus haut intérêt et qui montrent combien peuvent être parfois importantes certaines observations scientifiques qui, parfois, s'étaient offertes isolées. » Ce même rapport nous rappelle que les quelques applications de ce corps simple avaient déterminé l'érection de plusieurs fabriques sur les côtes de Bretagne et de la Normandie.

Après de nombreuses difficultés dépendant surtout des habitudes anciennes de ces localités, la Société réunie des usines de Cherbourg et de Tournlaville était parvenue à un degré d'importance et de perfection remarquables. On s'en fera une idée en songeant que 1.200 des familles rapprochées des côtes trouvaient une occupation utile, surtout aux vieillards, aux femmes et aux enfants, dans la récolte, la dessiccation, la mise en meule et l'incinération des algues, qu'elles fournissaient annuellement 3.000.000 de kilogs de résidus aux usines de Cherbourg

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement à l'industrie nationale*, 1839, p. 315

et Tourlaville. MM. de Launay, Villedieu et Couturier ne restreignirent pas les bienfaits de leur belle industrie au seul département de la Manche, ils l'introduisirent aussi dans le département du Finistère, et cette succursale occupa la population indigente depuis Penmarch jusqu'à la Société de Saint.

L'aisance qui commença à se répandre sur ces plages détruisit rapidement les préjugés de ces populations.

Avec l'aide des administrations et les encouragements des hommes spéciaux, MM. de Launay, Villedieu et Couturier s'efforcèrent de donner à ces travaux de nouveaux développements dans d'autres contrées. Les soudes de varechs, ainsi obtenues, n'avaient été employées, jusqu'à la découverte de l'iode, que comme fondant dans la composition du verre ; une grande partie de la matière était perdue, et le surplus était loin de recevoir sa plus utile destination. Dès qu'ils se furent mis à l'extraction de l'iode de ces soudes, les usiniers traitaient par an 3.000 tonnes de résidus sodiques dont ils extrayaient :

1° 3.500 à 4.000 kilogs d'iode pur (sur 5 000 qui formaient alors la consommation de la France) ;

2° Plus de brome qu'on n'en pouvait consommer ;

3° Les divers composés de la soude ;

4° Le chlorure de potassium utilisé à son tour pour transformer le nitrate de soude en nitrate de potasse et remédiant ainsi à la disette du salpêtre ;

5° Le sulfate de potasse ;

6° Les prussiates de potasse et de soude.

L'ensemble de produits chimiques cristallisés produits par an montait environ à 5 ou 6.000 kilogs. Enfin, Payen ajoutait que « l'iode fourni était dans un tel état de pureté et si bien cristallisé que les mélanges de toute autre matière s'y pourraient reconnaître aisément ».

Les propriétaires des usines de Cherbourg mirent gracieusement à la disposition de la Société d'encouragement à l'industrie nationale la description et même la levée des plans de tous leurs ateliers. La Société d'encouragement, dans sa séance générale du 5 juin 1839 (1), décerna une médaille d'or à MM. de Launay, Couturier et Villedieu, à Tourlaville, près Cherbourg, pour leurs procédés d'extraction de l'iode et du brome des soudes obtenues des varechs qu'on recueille en grande abondance sur les côtes de Bretagne. Un brevet de dix ans fut pris par M. Couturier le 22 mai 1835 et tomba ensuite dans le domaine public.

L'iode coûtait alors fort cher. La Société d'encouragement à l'industrie nationale, sur un rapport de Peligot, fonde, en 1839, un prix pour provoquer la découverte d'une application nouvelle assez importante pour augmenter d'une manière notable et évidente la production de l'iode et, par suite, comme conséquence, la baisse de prix. La récompense ne fut jamais accordée. La Société ne reçut qu'un seul mémoire d'un pharmacien d'Amiens, Bor, qui proposait d'utiliser les colorations si vives des iodures de plomb et de mercure dans la teinture et l'impression des étoffes ; mais l'application proposée n'était pas viable, tant à cause du prix de ces iodures que du peu de solidité des teintures.

Les rapports publiés à l'occasion des diverses expositions universelles permettent de suivre de temps à autre le développement de l'extraction de l'iode (2). Wurtz, rap-

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement à l'industrie nationale*, 1839, p. 315 (*loc. cit.*).

(2) Rapport du jury international à l'Exposition universelle de 1867, à Paris. Cl. 44. (Produits chimiques, par Balard.)

porteur du jury à l'exposition de 1855, nous apprend que, dès le début, l'extraction de l'iode s'était transportée de France en Ecosse, où les côtes sont abondamment pourvues de goémons, et jusque vers 1873, ces deux pays restèrent seuls producteurs d'iode. Neuf usines fonctionnaient alors en France et traitaient 20.000 tonnes de cendres.

La production se répartissait ainsi, en 1873 :

Angleterre.	65.000 kilos d'iode	!
France	55.000	—

La grande usine Paterson, de Glasgow, produisait à elle seule 35.000 kilos d'iode. La prospérité de ces usines était grande, car, à cette époque, l'iode et le brome n'ayant pas encore atteint la grande consommation actuelle, se vendaient bien plus cher qu'aujourd'hui, entre 60 et 100 francs le kilo. Cette période était cependant trop lucrative pour pouvoir durer. La mise en exploitation des gisements de sels de potasse bromifères de Stassfurt dans les années 1860 à 1865 amena une baisse effroyable des prix de vente du brome et des sels de potasse. Le brome tomba à 4 francs le kilo et le chlorure de potassium à 15 francs les 100 kilos. Les usiniers d'iode, gâtés par les grands bénéfices qu'ils étaient habitués de récupérer, n'offrirent aucune résistance à la nouvelle concurrence ; ils se laissèrent arracher le brome et le chlorure de potassium qui, au bas prix de la concurrence, ne leur paraissaient plus suffisamment intéressants pour en continuer l'exploitation régulière à côté de l'iode. L'industrie de l'iode était du reste, tellement rémunératrice qu'elle put facilement négliger l'exploitation simultanée des sous-produits contenus dans le goémon. Et elle

continua encore à prospérer jusqu'à 1869, année en laquelle un deuxième coup, plus grand que le premier, lui fut porté, la visant cette fois ci directement. A ce moment, en effet, les usines du Chili introduisirent sur le marché mondial de l'iode retiré des eaux mères du Kaliscn, par un procédé dû à Thiercelin.

Comment se pratiquait cette industrie

Certains côtés pittoresques de la fabrication de l'iode rappelaient curieusement les opérations des anciens alchimistes. En voici le principe : les eaux mères des soudes étant concentrées, on saturait leur carbonate alcalin par l'acide sulfurique ajouté peu à peu jusqu'à ce qu'on ne vît plus se former le précipité de soufre produit par la décomposition des hyposulfites. Puis, on introduisait les eaux éclaircies dans de grands flacons de grès où l'on faisait arriver du chlore gazeux qui décomposait les iodures et produisait un précipité d'iode en flocons bruns. Cet iode pulvérulent était sublimé, dans des cornues en grès, au bain de sable. Après quoi, on extrayait le brome en ajoutant d'abord du peroxyde de manganèse, puis de l'acide sulfurique et distillant. La potasse et la soude, retirées également des cendres du varech, étaient employées en partie à fabriquer des prussiates, en traitant par voie sèche un mélange formé, pour moitié, de potasse, de nitre, de limaille de fer, de charbon de bois, et pour moitié, de sang desséché ou d'une autre matière organique.

CHAPITRE III

ETAT NATUREL DE L'IODE

Depuis longtemps déjà on a constaté la présence de l'iode dans deux *Fucus* fossiles : les *Fucoïdes strictus* et *tuberculosus* (Ad. Brongniart) trouvés à l'île d'Aix parmi du lignite provenant de l'étage du grès vert, c'est-à-dire dans la partie supérieure des terrains secondaires, c'est-à-dire encore des couches terraquées dont la formation est bien antérieure à l'apparition de l'homme. La recherche de l'iode dans les végétaux fossiles à milieux douteux paraît donc, dès aujourd'hui, avoir un grand intérêt pour la détermination de leur origine. Faisons remarquer, à ce sujet, que l'iode a, en effet, pour la matière organisée végétale, ou plutôt celle-ci a pour l'iode une prédilection bien marquée. L'iode, en raison de son extrême dilution, est difficile à déceler dans l'eau de mer, tandis que, dans les Thallassiophytes auxquels elle le fournit cependant et en sont fort riches, cette recherche ne présente aucune difficulté.

L'IODE DANS L'EAU DE LA MER ET LES GOÉMONS.

L'iode et le brome peuvent être à peine considérés en France comme des substances produites par l'industrie

minérale ; à part un peu d'iode extrait des phosphorites. la production, d'ailleurs très restreinte de ces substances, est alimentée uniquement par ce grand réservoir de produits chimiques que constitue la mer : réservoir qui, il est vrai, s'enrichit à chaque instant de tous les éléments dissous dans l'écorce terrestre solide et entraînés jusqu'à lui par les eaux, mais qui, néanmoins, ne les présente sous une forme utilisable qu'après un déplacement, une concentration organique, dans laquelle ils se transforment. Les nouvelles recherches sur le rôle physiologique de l'iode et les importants travaux d'Armand Gautier sur la présence de ce métalloïde dans l'eau de la mer et dans l'air atmosphérique ont appelé de nouveau l'attention sur la dissémination de cet élément dans la nature. L'iode existe d'une façon certaine dans l'eau de la mer, cependant sa présence, niée ou affirmée tour à tour par divers expérimentateurs, n'a été bien mise en évidence qu'à la suite des travaux récents d'A. Gautier. L'iode n'existe dans l'eau de mer qu'à l'état de traces infinitésimales M. A. Gautier (1) nous apprend qu'un litre d'eau contient seulement 2 milligrammes 3 d'iode organique dont 1 milligramme 8 en dissolution et le reste en suspension. A un tel état état de dilution ($1/500.000$) il serait impossible de retirer l'iode de la mer. Fort heureusement, certains végétaux marins, les goémons ou varechs, comme nous l'étudierons en détail, possèdent la curieuse propriété de capter, en quelque sorte, cet iode infinitésimal et, grâce à l'incessant mouvement des vagues qui renouvelle constamment les portions liquides en contact avec la plante, de l'accumuler dans leurs cellules. Les analyses montrent que la composition des eaux de la mer n'est

(1) A. Gautier. *C. R. A. S.*, t. CXXIX, 1899, page 189.

pas constante et que certaines mers sont plus salées que d'autres : les variations sont grandes, surtout dans les mers closes, dont la composition diffère beaucoup de celle de l'eau océanique qui est bien plus constante. Voici une analyse d'eau de mer de l'Océan due au professeur Thoulet (1) ; nous la considérerons comme donnant une idée précise de la teneur en sels d'un litre d'eau de mer prise comme type et récoltée avec les précautions nécessaires :

Chlorure de sodium	27.373
Chlorure de magnésium.	3.363
Chlorure de potassium	0.592
Bromure de magnésium.	0.0547
Sulfate de magnésium	2.2437
Sulfate de chaux	1.3229
Carbonate de chaux	0.0625
Chlorure de rubidium	0.019
Métaphosphate de chaux	0.0156
Bicarbonate de fer	0.0026
Silice	0.0149
Traces diverses	»
	35.0639

Cette analyse donne une bonne idée de la proportion des sels contenus dans un litre d'eau, mais elle laisse de côté une foule de corps en dissolution ou en combinaison dont la quantité est trop faible pour être dosée, qui ont cependant une importance considérable au point de vue biologique. C'est ainsi que l'iode, le fluor et le brome, le cuivre et l'argent sont en quantités tellement

(1) Thoulet. *Guide pratique d'océanographie*. Masson, édit.

minimes qu'il est très difficile de déceler leur présence, tandis que certains animaux ou plantes, comme nous l'avons vu précédemment, les fixent et en chargent leurs organes. L'iode est accumulé dans les tissus d'un certain nombre d'algues marines. Certains animaux, tel le *Balanoglossus* (1), retiennent l'iode dans l'eau de mer pour le transformer en un produit qui a l'odeur pénétrante et caractéristique de l'iodoforme. Cette courte énumération suffit pour mettre en évidence le pouvoir des animaux et des plantes marines d'extraire de l'eau de mer et de fixer dans leurs tissus des corps qui sont en dissolution à l'état de traces tellement impondérables que les procédés chimiques les plus délicats ne peuvent arriver à les déceler. Cette propriété des plantes marines est d'autant plus précieuse qu'elle représente une source éminemment vitale, contrairement à la source morte des dépôts de la terre. Les mines de potasse bromifères ne sont pas inépuisables et les gisements de nitrates iodifères s'appauvrissent aussi de jour en jour.

Les goémons ne sont pas seulement des collecteurs d'iode ; ils sont également des collecteurs des sels de potasse. Aussi, quand on incinère la plante desséchée, elle abandonne des cendres riches en sels de soude et de potasse, mêlés à un peu d'iodures et de bromures alcalins. Des différents travaux de M. A. Gautier (2), il ressort que l'iode est toujours présent dans les algues d'eau de mer où on le retrouve surtout à l'état d'iodonucléines, et qu'il doit jouer un rôle pour ainsi dire spécifique en rapport avec le fonctionnement des espèces de

(1) L. Joubin. *La vie dans les Océans*. Flammarion, édit., Paris, 1916.

(2) A. Gautier. *C. A. R. S.*, t. CXXIX, 1899, p. 189.

cette grande classe de végétaux et que, par conséquent, cet élément existe dans toutes les algues, au moins dans celles à chlorophylle : c'est ce que l'expérience a confirmé. M. A. Gautier a examiné les algues d'eaux douces, courantes et stagnantes, celles qui poussent simplement sur la terre humide, celles qui vivent en symbiose avec les champignons et donnent ainsi les lichens, celles qui vivent dans les eaux sulfureuses froides ou chaudes et qui sont déjà presque des bactériacées. Les algues étudiées, les lichens contenaient de l'iode, de même que certains champignons (*Agaricus campestris*, *Boletus edulis*, etc.) et même différents bacilles comme celui du tétanos (1).

Des observations ci-dessus nous devons conclure que l'iode est un élément constant du protoplasma des algues à chlorophylle, aussi bien de celles qui habitent la mer que celles qui croissent dans les eaux douces, mais celles-ci en sont moins abondamment pourvues. L'iode semble donc entrer, sinon dans la constitution même du pigment chlorophyllien spécial des algues, du moins dans celle du support protoplasmique chargé de l'assimilation et s'y trouver sous forme d'une combinaison nucléique à la fois richement phosphorée et iodée. L'air de la mer étant particulièrement riche en iode, exclusivement localisé dans les particules en suspension, A. Gautier a pensé que cet élément était entraîné dans l'atmosphère à l'état d'algues microscopiques ou de spores iodées issues des eaux de la mer où l'on sait que foisonnent les algues microscopiques, très riches en cet élément.

(1) A. Gautier. *Bull. Soc. chim.*, 3^{me} série, XXIX, p. 863, 1903.

CHAPITRE IV

FLORE DES COTES DE BRETAGNE. — ALGUES EXPLOITÉES

La richesse en algues des côtes de Bretagne est caractéristique et la flore algologique très variée est presque complète, autant le long des côtes donnant sur l'Océan Atlantique que de celles donnant sur la Manche. On comprend alors comment une assez grande quantité d'usines pour l'extraction de l'iode se sont installées sur les côtes du Finistère et du Morbihan. Pour bien comprendre la place généralement occupée par chaque espèce d'algues le long des côtes et en se basant sur des considérations zoologiques et botaniques, sur la présence de plantes et d'animaux déterminés, on a divisé la zone côtière en plusieurs zones secondaires, subdivisées elles-mêmes en régions.

A. ZONE LITTORALE OU INTERCOTIDALE, comprenant la portion du rivage soumise au jeu de la marée ; les espèces animales y sont peu nombreuses, mais les individus abondants. Cette zone littorale proprement dite est caractérisée à première vue par l'abondance des *Fucus* qui recouvrent les rochers, pourvu, du moins, qu'ils ne soient

pas trop exposés aux chocs violents des vagues. Ils tapissent toute la partie supérieure de cette zone ; mais au dessous, ils cèdent la place à une bande plus étroite de longues algues en forme de lacets (*Himanthalia lorea*) qui servent de transition à une zone suivante ne découvrant que dans les grandes marées et dont nous reparlerons plus loin : celle des Laminaires. La zone à *Fucus* comprend plusieurs espèces (*F. vesiculosus*, *F. serratus* etc.) et diverses algues moins abondantes. La zone, caractérisée par les *Himanthalia*, algues glissantes en forme de lacets solides qui peuvent atteindre plus de 3 mètres de long, est peu épaisse, mais elle forme, dans la région inférieure des *Fucus*, un niveau bien net, d'un aspect très spécial, par suite de l'abondance de ses longs filets jaunâtres enchevêtrés. Ces algues ne se fixent que sur la roche vive et non sur les pierres mobiles. Dans les endroits où il reste à mer basse de l'eau en assez grande quantité pour qu'elle soit fraîche et surtout quand elle est courante, on rencontre plusieurs espèces d'une algue appartenant au genre *Cystoseris*, et qu'on appelle vulgairement *Sargasse*. Ces algues abondent au niveau spécial dont il est question en ce moment, mais c'est surtout le long de la côte américaine qu'elles croissent.

1° *Région subterrestre*, située au niveau des hautes mers d'équinoxe et caractérisée par *Littorina rudis*, *Littorina néritoïdes* et les végétaux du genre *Lichina*.

2° *Région littorale*, comprenant au sommet le niveau des *Balanes* ; au milieu, à la hauteur des hautes mers de Syzygies, le niveau de *Mytilus edulis*, avec les genres *Littorina* et *Patella* ; à la base, l'horizon de *Murex erinaceus*.

3° *Région sublittorale*, au niveau des basses mers

d'équinoxe, caractérisée par les genres *Haliotis* et *Pecten* et touchant immédiatement aux régions marines proprement dites.

B. ZONE DES LAMINAIRES, s'étendant du niveau de la basse mer jusqu'à environ 27 mètres. Ces grandes algues qui caractérisent cette zone et qui appartiennent au genre *Laminaria* se trouvent tout à fait « au bas de l'eau », c'est-à-dire presque à la limite où la mer baisse en grande marée. Les principales d'entre elles sont les *Laminaria digitata* et les *L. saccharina*. Cette dernière, en forme de lanière ondulée sur ses bords, peut atteindre 0 m. 25 ou 0 m. 30 de large et plus de 3 mètres de long. Puis, c'est l'énorme *Sacchorhiza* dont la grande fronde, découpée en lanières comme une feuille de palmier en éventail, implante une tige robuste dans une énorme base boursoufflée, couverte de papilles, qui s'attache aux rochers par d'innombrables crampons. Les algues sont particulièrement abondantes dans cette zone des Laminaires ; en dehors des trois grandes espèces que nous avons citées, il y en a une foule d'autres dont les plus remarquables sont rouges ou violettes. Les *Rhodhymenia palmata*, de couleur violette et pourprée, forment sur les rochers un abondant bourrelet à la limite supérieure de la zone ; sur les rochers abrités se trouvent de grosses touffes d'une jolie algue rouge découpée, *Plocamium coccineum* ; dans les endroits ensoleillés, abondent les *Chondrus crispus*, que l'on sèche pour faire des gelées

C. ZONE DES CORALLINES, de 27 à 92 mètres. Elle doit son nom à une espèce d'algues, la *Corallina rubens*, ou la *Corallina officinalis*, algue rouge de la famille des Floridées. On les nomme encore algues calcaires ; leurs

membranes s'incrudent si fortement de carbonate de chaux que leurs tissus deviennent durs comme de la pierre ; les Corallinacées doivent à cette propriété de s'être conservées à l'état fossile, par exemple : *Lithothamnion jurassicum*, dans les couches jurassiques et dans la craie. Dans cette zone, vivent des mollusques herbivores, *Fissurella*, *Emarginula*, etc. ; mollusques carnivores, *Buccinus*, *Fusus*, etc. Elle comprend les grandes régions de pêche que fréquentent la morue, le turbot, la sole.

D. ZONE DES CORAUX, de mers profondes, s'étendant de 92 à 103 mètres et contenant des Nullipores, des Térébratules et d'abondantes coquilles. Au delà de la zone côtière commencent les dépôts ténigènes.

Maintenant que nous connaissons les différentes zones côtières, nous allons voir, brièvement, quelles sont, avec leurs principaux caractères, les algues que nous trouvons le long des côtes de Bretagne, où elles s'y développent d'une façon luxuriante. Les localités les plus favorables à cette végétation sont celles où le sol est formé de roches dures, descendant vers la mer en pente assez douce, interrompue çà et là par des dépressions et des pointements rocheux qui retiennent l'eau dans des flaques ou des bassins plus ou moins étendus. Or, les côtes de Bretagne répondent à toutes ces exigences. D'après la classification généralement adoptée où les algues sont classées d'après leur coloration, on distingue quatre grands groupes :

- 1° Algues vert bleuâtre ou Cyanophycées ;
- 2° Algues vertes ou Chlorophycées ;
- 3° Algues brunes ou Phœophycées ;
- 4° Algues rouges ou Rhodophycées ou Floridées.

Cette division chromatique s'accorde très bien avec les affinités naturelles. Les algues ne possèdent pas, comme les plantes plus élevées en organisation, des racines qui pénètrent dans le sol, mais seulement des crampons ou des suçoirs au moyen desquels elles se fixent aux pierres, aux rochers, aux coquillages, etc. Elles absorbent les éléments nutritifs contenus dans l'eau par toute leur surface et, comme elles possèdent de la chlorophylle, elles sont capables d'assimiler absolument comme les plantes terrestres. La végétation des algues cesse dans les grandes profondeurs où la lumière du jour est absorbée (300 mètres) et se trouve restreinte à une étroite bande littorale. En somme, si l'on étudie les algues au point de vue de leur répartition en profondeur dans la mer, on peut distinguer quatre zones plus ou moins limitées qui sont, en partant du rivage pour se diriger vers le fond :

1° Zone des algues bleues ;

2° Zone des algues vertes ;

3° Zone des algues brunes ;

4° Zone des algues rouges.

Ces considérations générales permettent de prévoir pour les côtes de Bretagne de grandes variations dans l'abondance et la variété des algues. Toutefois, les côtes de l'Atlantique seront plus fertiles que celles de la Manche, car les côtes vaseuses et sableuses de cette dernière mer, ses rivages exposés aux violents coups de mer, ou formés de roches friables, sont une grande contre-indication à l'abondance d'algues. Les points les plus favorables à la récolte de ces végétaux se trouvent, en Normandie et en Bretagne, entre Arromanches et l'embouchure de la Loire. On peut indiquer comme localités principales : Arromanches, Saint-Waast-la-Hougue, Cherbourg, Granville, Jersey, Saint-Malo, Dinard, Ros-

coff, le Conquet, Ouessant, Brest, Belle-Isle, le Croisic ; plus au sud, on ne rencontre guère que des plages stériles parce que basses et sablonneuses, et il faut descendre jusqu'aux environs de Biarritz pour retrouver de riches localités qui se continuent d'ailleurs jusqu'à la frontière espagnole.

Nos herborisations algologiques sur les côtes de Bretagne, aux environs de Brest, d'une part, et de Saint-Malo, d'autre part, nous ont permis de déterminer les espèces suivantes, parmi lesquelles nous ne décrirons que les plus importantes, au point de vue de la récolte pour l'extraction de l'iode.

Cyanophycées

Petites plantes généralement microscopiques, filamenteuses, qui vivent habituellement en colonies sur d'autres algues, sur les pierres, les bois, la vase, etc., et se présentent à l'œil nu sous forme d'enduits ou de coussinets noirâtres ou vert bleuâtre foncé. La chlorophylle est masquée par un pigment bleu. Ces algues ne tiennent qu'une faible place dans la végétation maritime ; pourtant, dans les anses abritées, certaines espèces peuvent former une sorte de fleur d'eau. Dans les eaux douces, elles sont un peu plus abondantes

Rivularia Astra. Rot. Brest et environs. Dinard et environs. Cette espèce forme de petits coussinets hémisphériques, d'un vert noirâtre, brillant, à la surface des pierres et du bois. Très commun en France, sur les rivages de la Manche et de l'Atlantique.

Nostoc Fragilis. Brest et environs. Dinard et environs.

Chlorophycées

Algues foliacées, tubuleuses, filamenteuses ou réunies en pinceaux fins. Sous nos latitudes, elles présentent une structure très simple, la chlorophylle n'est marquée par aucun pigment.

On trouve sur les côtes de Bretagne les espèces suivantes :

Cladophora arcta, *Cladophora lanosa*, *Cladophora sericea*, *Cladophora hutchinsiae*, *Cladophora rupestris*, *Chætomorpha ærea*, *Monostroma grevillei*, *Ulva lactuca*, *Enteromorpha linza*, *Enteromorpha compressa*, *Ulothrix flacca*, *Bryopsis plumosa*, *Protococcus fluvialis*.

Nous décrirons les plus abondantes :

Cladophora arcta. — Masses spongieuses d'un beau vert, formées de filaments ramifiés, très nombreux, rayonnants, serrés les uns contre les autres. Au printemps et en été, sur les rochers et les pierres. Ne paraît pas avoir été vue ailleurs qu'aux environs de Brest et sur la Manche.

Ulva lactuca. — Lames foliacées, coriaces, à contour irrégulier, souvent déchiré. Croît d'abord fixée aux pierres et aux autres algues, puis se trouve libre sur le sol des anses à fond plat ; atteint souvent des dimensions considérables. Espèce très abondante sur les côtes de la Manche et de l'Atlantique.

Enteromorpha compressa — Lames foliacées devenant tubuleuses par la réunion des bords, ramifiées, branches linéaires lancéolées, rétrécies à la base. Toute l'année. C'est une des Chlorophycées les plus fréquentes dans la zone littorale, sur les pierres et le bois, sur toute la longueur des côtes de la Manche et de l'Atlantique.

Ulothrix flacca. — Touffes floconneuses, longues de quelques centimètres, composées de filaments non ramifiés, très fins et mous. Répandue dans tout l'Atlantique nord, mais ne paraît ne pas être connue en France et au-delà de Brest ; sur les pierres et le bois pendant toute l'année, mais surtout au printemps et en été.

Phæophycées

Algues de formes très variées, pourvues en partie déjà d'une organisation élevée chez lesquelles la chlorophylle est masquée par un pigment jaune brun. On trouve sur la Manche et l'Atlantique (côtes de Bretagne) :

Sphacelaria radicans, *Chætopteris plumosa*, *Cladostephus spongiosus*, *Cladostephus verticillatus*, *Ectocarpus siliquosus*, *Ectocarpus tomentosus*, *Punctaria latifolia*, *Punctaria plantaginea*, *Scytosiphon lomentarius*, *Pylaiella littoralis*, *Ralfsia verrucosa*, *Elachista fucicola*, *Chordaria flagelliformis*, *Desmarestia aculeata*, *Desmarestia viridis*, *Dictyosiphon fœniculaceum*.

Les espèces suivantes, appartenant à cette famille, sont intéressantes pour l'extraction de l'iode. On les trouve en grande quantité sur les côtes de Bretagne, où on les récolte.

Chorda filum. — Thalle non ramifié de deux à trois centimètres de long, arrondi et souvent tordu en spirale comme un cordeau. Son épaisseur est d'environ cinq centimètres. Il est creux à l'intérieur et divisé par de minces cloisons, en logettes remplies d'air. Dans sa jeunesse, il est couvert d'un feutrage blanchâtre. On le trouve surtout de mai à octobre. Cette espèce croît en sociétés

nombreuses, à une profondeur de quelques mètres, sur les fonds rocheux ou pierreux. L'air inclus dans le thalle permet à ces faisceaux de cordages de se tenir dressés verticalement dans les eaux tranquilles. Si le niveau de l'eau baisse au moment du reflux, ils forment à la surface une masse flottante et embrouillée de filaments entrelacés. En Bretagne, on les désigne sous le nom de « lacets ».

Chorda tomentosa. — Semblable au précédent, mais recouvert sur toute sa longueur d'une fourrure de filaments d'un beau jaune brun constitués par des algues brunes parasites : *Ectocarpus siliculosus*.

Laminaria saccharina. — Thalle rubané, coriace, pouvant atteindre plus de 4 mètres de longueur et 30 centimètres de largeur ; il est d'un brun brillant, souvent fortement ondulé aux bords et rétréci à la base en une tige fixée au substratum par des crampons ramifiés. Vivace. Répandu surtout en certains points comme Brest, Roscoff, Saint-Malo, où il atteint jusqu'à 7 mètres de long. Vit à une profondeur variant entre trois et vingt mètres.

Laminaria digitala *Syn. flexicaulis*. — Thalle coriace pouvant avoir 3 mètres de longueur, découpé longitudinalement en rubans, rétréci peu à peu en une sorte de tige ou pied souvent très allongé, flexible, généralement largement aplati à la partie supérieure. Si l'on y pratique une section transversale, il ne s'échappe pas de gelée. Crampons largement étalés. Vivace. Croît dans des parties encore plus profondes que le précédent.

Laminaria hyperborea *Syn. cloustoni*. — Thalle coriace, long d'un mètre à 1 mètre 50, de contour arrondi, à base cordiforme, découpé en rubans souvent bifurqués. Tige assez allongée, spiralée, laissant échapper des amas

de gelée quand on la sectionne transversalement. Crampons formant une masse conique, rigide ; racines en forme de griffes, étagées en verticilles superposés. Vivace. Végète encore plus profondément que la *Laminaria digitata*.

Laminaria bulbosa. Syn *Saccorhiza bulbosa*. — Assez semblable au précédent.

Ces Laminariacées sont des plantes vivaces, caractéristiques des mers froides, faisant par conséquent défaut sous les tropiques. La reproduction a lieu l'hiver. C'est au voisinage des pôles que la famille des Laminariacées est le plus abondamment développée et elle y présente une grande richesse de formes avec de nombreux genres et espèces. Le genre *Macrocystis*, riche en iode, est particulièrement remarquable par ses dimensions gigantesques. Ses vastes touffes sont munies de grands flotteurs. Les laminariacées, par rapport aux autres plantes marines, sont d'une longueur considérable, variant selon les espèces, entre quelques mètres et quelques centaines de mètres. Elles sont d'une coloration qui va du brun au vert olive et qui noircit à la dessiccation. Elles sont composées : 1^o d'un crampon qui ne sert pas à l'alimentation de la plante, car celle-ci se nourrit par endosmose, mais qui lui sert de point d'attache au sol de la mer ; 2^o d'un stipe qui représente une tige et qui est un organe plus ou moins fort, plus ou moins rigide ou flexible, qui est surmonté, 3^o de lames ou de frondes qui représentent des feuilles et qui, généralement, sont longues et plates. La région génératrice des Laminariacées est située aux bases des lames, à l'endroit où elles sont reliées au stipe. Elles croissent principalement dans la zone côtière dont la limite supérieure est formée par la limite inférieure de

l'oscillation des marées et dont la limite inférieure descend jusqu'à des profondeurs de quelques dizaines de mètres.

Les Laminaires les plus répandues sur les côtes de Bretagne sont la *L. flexicaulis* ou *digitata*, *cloustoni* ou *hyperflorea*, *saccharina*, *bulbosa*. M. P. Hariot écrit à leur sujet dans les *Annales de l'Institut océanographique* : « Des trois laminaires répandues sur nos côtes, une, la *Laminaria saccharina*, ne présente pas de difficulté de détermination. (*Laminaria phyllitis* Auct. n'en est qu'une forme jeune avec laquelle on a quelquefois confondu de véritables phyllitis.)

Il n'en est pas de même des deux autres laminaires que l'on arrive à reconnaître avec un peu d'habitude. C'est Clouston, en 1834, le premier, qui les a distinguées, et M. Le Jolis (Le Jolis, *Examen des espèces confondues sous le nom de Laminaria digitata* Auct., suivi de quelques observations sur le genre *Laminaria*), dans un excellent travail, en a donné les caractères avec beaucoup de précision.

Sous le nom de *Laminaria digitata*, on a longtemps confondu deux espèces distinctes : l'une la *Laminaria flexicaulis*, la plus connue, à stipe flexible et très élastique, légèrement comprimé, à peu près fusiforme, lisse et poli, jamais ou très rarement couvert d'algues, s'aplatissant nettement au sommet. Le passage du stipe au sommet ne se fait pas brusquement, mais graduellement, et la fronde est plus ou moins décurrente sur le stipe. Les racines sont disposées sans aucun ordre sur un ou deux rangs. La fronde est très polymorphe et habituellement plusieurs fois plus longue que le stipe, de dimensions bien plus considérables que celles de la *Laminaria cloustoni*, de consistance moins coriace, brun olive,

noircissant par la dessiccation. Le stipe ne renferme pas de canaux à mucilage qu'on ne trouve que dans la fronde ; il ne présente pas de zones concentriques. Il se décompose rapidement. La fructification a lieu en été et en automne.

La *Laminaria flexicaulis* n'a pas de période de végétation nettement déterminée. Sa longueur et la grosseur de son stipe paraissent varier surtout avec la profondeur de l'eau. La fronde a un développement continu et indéfini et peut ainsi acquérir de grandes dimensions.

L'autre espèce, la *Laminaria cloustoni*, présente un stipe très rigide et cassant même quand il est jeune ; il devient de plus en plus ligneux avec l'âge ; il est rugueux à sa surface et habituellement recouvert d'algues, arrondi, renflé à la base, s'amincissant vers le haut et restant arrondi. Les racines sont disposées par verticilles placés les uns au-dessus des autres. La fronde s'évase subitement au sommet du stipe, élargie et quelquefois cordiforme à sa base presque toujours profondément laciniée ; sa longueur ne dépasse pas celle du stipe. Elle est épaisse et coriace, brun rougeâtre même sur le sec. La plante tout entière donne un abondant mucilage visqueux. La fructification a lieu en hiver. Le stipe est vivace ; il croît chaque année régulièrement en longueur et en grosseur et présente des zones concentriques. Il ne se décompose pas facilement et devient dur comme la pierre. La fronde est annuelle et l'ancienne se détache vers le mois de mai, chassée par la jeune développée à sa base.

La *Laminaria cloustoni* habite un niveau beaucoup plus bas que la *L. flexicaulis* et ne découvre qu'aux plus basses marées d'équinoxe. On voit alors pour ainsi dire la lisière d'une petite forêt se prolongeant au loin sous la mer et formée de frondes flottant comme des

panaches au sommet des stipes qui restent dressés perpendiculairement. Elle aime les récifs battus par les vagues.

La *Laminaria flexicaulis*, au contraire, vient au niveau des basses mers ordinaires, complètement couchée et appliquée quand le flot se retire. Les pêcheurs et les habitants avaient distingué ces deux plantes bien avant les algologues. La *Laminaria flexicaulis* est connue sous les noms vernaculaires d'« Anguiller », « Foué », « Touthrac », « Tali » et « Tangle », et la *Laminaria cloustoni* sous ceux de « Mantelet » et « Calcogne », « Tali Pen » et « Cuvy ». On peut avantageusement distinguer les différentes espèces de nos Laminariacées comme suit :

Laminaria cloustoni : lames divisées, canaux mucifères dans le stipe et dans la fronde.

Laminaria flexicaulis : lames divisées, canaux mucifères seulement dans la fronde.

Laminaria saccharina : lames entières, canaux mucifères seulement dans la fronde.

Saccorhiza bulbosa : canaux ni dans le stipe ni dans la fronde.

Toutes ces Laminariacées, employées en Bretagne pour l'industrie de l'iode et de ses dérivés, servent d'engrais et de nourriture pour les bestiaux sur les côtes de Norvège et d'Ecosse.

A la séance de l'Académie des sciences du 6 décembre 1916 (1), sous la présidence de S. M. Albert I^{er}, prince de Monaco, le prince Bonaparte présente à l'Académie une note de M. Sauvageau, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, relative à une nouvelle espèce d'algue découverte par ce botaniste à Roscoff. C'est une

(1) *C. R. A. S.*, 6 déc. 1916.

Laminaria longue de deux mètres, qu'il appelle *Laminaria lejolisii* et que son albinisme permet de distinguer à première vue des quatre Laminaires connues de la Manche et de l'Atlantique. Comme sa croissance semble rapide, elle est capable d'expulser, d'après M. Sauvageau, la *Laminaria cloustoni*, une des plus riches en iode des algues d'Europe.

Les espèces suivantes, appartenant toujours au groupe des Phœophycées, sont employées pour l'extraction de l'iode.

Fucus vesiculosus. — Plante grande, touffue, pouvant atteindre 1 mètre de hauteur. Thalle brun olivâtre ou jaunâtre, presque coriace, aplati, bifurqué, à bords entiers, traversé par une nervure médiane et fixé par une sorte de disque. Ce varech est soutenu verticalement dans l'eau par des vésicules pleines d'air généralement disposées par paires, à droite et à gauche de la nervure médiane. A la surface du thalle, se trouvent disséminés de nombreux bouquets de poils fins qui sortent de petits renforcements. Ce varech est vivace et se trouve en fruits pendant toute l'année. Cette espèce, très polymorphe, est excessivement abondante dans la plupart des points de nos côtes de la Manche et de l'Atlantique. Souvent en masses considérables sur les rochers, les pierres ou le bois des digues ou des estacades.

Fucus serratus. — Semblable au précédent, mais plus large, avec les bords dentés en scie, des fructifications aplaties, et pas de flotteurs. Dioïque. Presque autant répandu que le précédent ; souvent rejeté à l'état d'épave.

Fucus nodosus. — Grand, touffu, très robuste, haut de 1 à 2 mètres; thalle jaune brun ou olivâtre, mou, irrég-

gulièrement ramifié, large d'environ 1 centimètre aplati, muni aux bords de dents obtuses et espacées sans nervure médiane. Flotteurs grands, isolés. Fructifications dioïques, ovales ou arrondies, pédiculées, colorées en jaune ocre vif, et naissant isolées ou par groupes, sur les côtés du thalle, dans les sinus des dents. Vivace. On le rencontre très souvent flottant et formant parfois à la surface des amas semblables à ceux des Sargasses. Très abondant sur les côtes de Bretagne.

Fucus siliculosus. — Espèce grande, touffue, haute de un à deux mètres. Thalle jaune brun, large d'environ 5 millimètres, aplati et comme à deux tranchants, à ramification pennée, alterne, sans nervure médiane. Flotteurs latéraux, pédonculés en forme de gousse et de silique; cloisonnés. Crampon en forme de cône, aplati. Fructifications hermaphrodites relativement petites, en forme de gousse, portées par de courts pédoncules, à l'extrémité des branches supérieures. En septembre, ces fructifications se désarticulent et sont disséminées par le flot. Souvent rejeté sur nos plages.

Himanthalia lorea. — Le thalle proprement dit est constitué par une sorte de cupule large d'environ 4 centimètres qui est fixée au substratum rocheux par une courte tige légèrement élargie à la base. Du fond de la cupule, sortent une ou plusieurs lanières larges d'environ 1 centimètre et longues d'environ 4 centimètres; puis plusieurs fois bifurquées, qui représentent les fructifications des autres espèces et portent soit des organes mâles, soit des organes femelles. Pas de flotteurs. Annuel. Abondant surtout du printemps à l'hiver. Croît sur les rochers, à la partie inférieure de la zone littorale. Il est répandu sur les côtes de Bretagne, mais en beaucoup de

points seulement à l'état d'épave ; affectionne surtout les côtes rocheuses, telles que celles du Finistère et du Morbihan où il couvre parfois de vastes espaces. Généralement, on ne trouve sur les plages que ses appareils reproducteurs.

Fucus stenobolus. — Assez semblable au précédent. Très abondant aux environs de Brest. Excessivement recherché pour l'extraction de l'iode.

Fucus canaliculatus. — Espèce moyenne ; thalle jaune brun et très ramifié.

Fucus platycarpus. — Assez semblable au précédent. Très abondant en Bretagne, côtes de la Manche et de l'Atlantique.

Dictyota dichotoma. — Thalle d'un beau jaune d'or, irisé de bleu vif et de vert au soleil, aplati, régulièrement bifurqué, haut de 10, 20 centimètres, large de 5, 8 millimètres. La reproduction se fait par tétraspores disposés en petits groupes réguliers ou par anthéridies et oogones. Surtout à la fin de l'été et de l'automne. Cette espèce, très polymorphe, abondante sur nos côtes bretonnes, se trouve principalement dans les eaux peu profondes de la zone littorale.

Floridées

Algues de formes très variées, généralement élevées en organisation, chez lesquelles la Chlorophylle est masquée par un pigment rouge. La reproduction se fait par tétraspores ou par une fécondation compliquée dont le résultat est une sorte de fruit capsulaire. Ce sont des algues presque exclusivement marines. On rencontre sur les côtes de Bretagne les espèces suivantes :

Porphyra laciniata, *Plocamium coccineum*, *Batrachospermum*, *Rhodocorton floridulum*, *Cyclostonium purpurascens*, *Chondrus crispus*, *Plumaria elegans*, *Furcellaria fastigiata*.

Porphyra laciniata. — Forme de grandes lames minces, molles, souvent très laciniées, colorées en violet rouge, en brun rouge ou en violet verdâtre clair. On la trouve pendant presque toute l'année sur les côtes bretonnes de l'Atlantique, dans les eaux peu profondes de la zone littorale.

Plocamium coccineum. — Le thalle, coloré en beau rouge, est mollement cartilagineux, aplati et plusieurs fois penné ; les branches de dernier ordre sont disposées en séries régulières. Les cystocarpes externes, globuleux, sont visibles à l'œil nu ; il faut s'aider d'une loupe pour distinguer les petites branches en forme de croix qui portent (sur certains exemplaires) les tétraspores. Croît sur beaucoup de côtes, pendant toute l'année, comme une véritable mauvaise herbe. Comme toutes les espèces très répandues et très abondantes, elle est assez polymorphe. C'est une de nos Floridées les plus élégantes.

Rhodocorton floridulum. — Filaments ramifiés, très fins, formant une sorte de fourrure en coussinet de violet couleur sale. Fréquemment négligé à cause de ses petites dimensions.

Cyclostonium purpurascens. — Varie du rouge rosé au rose brunâtre foncé. Filaments spiralés, épais à la base, de 2 à 3 millimètres, un peu cartilagineux et portant de longues branches flagelliformes. Les filaments spiralés qui réunissent les rameaux les uns aux autres sont très

particuliers. Les cystocarpes se présentent sous forme de renflements arrondis ou ovales. Seulement en été, dans les eaux profondes et souvent fixé aux autres algues.

Chondrus crispus. - Thalle coriace, cartilagineux, aplati, ramifié en éventail, souvent ondulé et crépu, aussi variable de forme que de coloration, tantôt rouge violacé clair, tantôt brun pourpre foncé et alors irisé de bleu au soleil. Vivace. On le trouve en grande abondance sur les côtes de l'Océan Atlantique. Espèce très polymorphe, végétant aussi bien sur la zone littorale que dans les eaux plus profondes. Répandue sur nos côtes de la Manche et de l'Atlantique. En certains points des côtes de Bretagne, elle est très abondante et rejetée pendant les tempêtes en amas considérables. Cette plante est connue dans la pharmacopée sous le nom de *carragheen*, mousse perlée ou mousse d'Irlande. Elle est employée comme remède vulgaire, émollient et adoucissant.

Plumaria elegans. - Touffes brun rougeâtre ou presque brun noirâtre, pouvant atteindre 10 centimètres ; branches ramifiées dans un seul plan, formées de courtes plumules disposées sur deux rangs. Plante des plus élégantes, vivant dans les eaux peu profondes, assez répandue sur nos côtes pendant toute l'année.

Furcellaria fastigiata. Cette espèce, munie à la base de petits crampons, est vivace et produit, en hiver, des organes de fructification. Chez la plante male, les extrémités bifurquées se renflent en petites gousses fuselées, de couleur jaune clair et de consistance gélatineuse. Chez les pieds femelles et chez ceux qui portent les tétraspores, toute la partie supérieure se renfle en massue sans présenter une couleur différente de celle des parties

stériles. Elle est souvent très abondante dans de nombreuses localités de l'Atlantique.

Le tableau récapitulatif suivant donne une bonne idée des espèces d'algues récoltées en Bretagne pour l'extraction de l'iode. Nos essais sur leur teneur en iode ont été faits sur ces différentes espèces.

Algues des côtes de Bretagne
recueillies pour l'extraction de l'iode et prélevées
pour nos essais.

CYANOPHYCÉES	CHLOROPHYCÉES	PHŒOPHYCÉES	FLORIDÉES
Néant.	- Ulva lactuca. - Enteromorpha compressa. - Cladophora arcta. - Ulothrix flacca.	- Chorda filum. - Chorda tomentosa. - Laminaria digitata (flexicaulis). - Laminaria hyperflorea (cloustoni). - Laminaria bulbosa. - Laminaria saccharina. - Fucus stenobolus. — stenophyllus. — vesiculosus. — serratus. — nodosus. — siliquosus. — loreus. — canaliculatus. — platycarpus. - Dictyota dichotoma. - Céramoïdes	Chondrus crispus
<i>Plantes du Littoral :</i> Zostera Marina (Herbiers).			

CHAPITRE V

RÉCOLTE ET INCINÉRATION DES ALGUES

Le nom « varech » est vulgairement employé en français pour désigner globalement deux sortes de plantes fort différentes :

1° Les Zoostères de la famille des Naïadacées, soit des Monocotylédones, des plantes appartenant au groupe des Phanérogames.

2° Les nombreuses algues marines des familles des Laminariacées et Fucacées, des plantes appartenant à l'autre grand groupe des Cryptogames.

Il en est pour ainsi dire de même pour le nom de « goémon », abstraction cependant faite d'une certaine tendance à désigner par « goémon » plutôt les Fucus et les Laminariacées, soit les véritables algues marines. On entend donc généralement par « goémons » les véritables algues marines et par « varechs » les Zoostères qui ne sont pas des algues.

Ce sont les plantes marines de rives et celles de fond des côtes qui méritent principalement notre attention. Pratiquement, elles sont aussi plus facilement accessibles et elles croissent et se reproduisent en abondance. Ce sont des plantes marines de rives ainsi que des plan-

tes marines venant épaves qui, depuis l'antiquité, sont employée pour la fumure des terres bordant la mer.

C'est des plantes marines de nos côtes, du goémon de fond que, depuis environ un siècle, est retiré l'iode. C'est de ces mêmes plantes qu'était autrefois retiré le brome. C'est d'elles que sont retirés aussi des sels de potasse, comme sous-produits de l'extraction de l'iode. Arrachées par les vagues, surtout par les gros temps, des quantités de plantes marines sont rejetées par le flot sur le rivage et, depuis des temps immémoriaux, sont récoltés par les riverains comme engrais. L'emploi des plantes marines comme engrais est relaté dans les plus anciens rapports d'agriculture côtière. Nous en avons reçu la connaissance par de vieilles ordonnances du moyen âge réglant le « droit au varech », droit qui permettait aux seigneurs des fiefs et aux communes du littoral de tout récolter ce que les tempêtes et les marais rejetaient sur les côtes.

Ces ordonnances, dans le cours des temps, ont été beaucoup modifiées. Ainsi, elles ne comprennent plus aujourd'hui le droit aux épaves des naufrages qui, autrefois, y étaient inclus. Le décret actuellement en vigueur en France, réglant la récolte des plantes marines, date du 8 février 1868 ; il a été modifié par celui du 28 janvier 1890. Ces décrets classent les plantes marines comme suit :

1° Les plantes marines (varech et goémon) de rives sont celles qui tiennent au sol et qu'on peut atteindre de pied sec aux basses mers d'équinoxe ; par « pieds secs » on comprend encore de l'eau jusqu'à la ceinture

2° Les plantes marines poussant en mer sont celles qui, tenant au sol et aux rochers, ne peuvent être atteintes de pied sec aux basses mers d'équinoxe.

3° Les plantes marines venant épaves sont celles qui, détachées par la mer, sont portées à la côte par le flot.

Aux termes de ces décrets :

1° La récolte de plantes marines de rives est réservée aux habitants des communes riveraines et aux propriétaires de terres cultivées, situées dans ces communes, et elle ne peut se faire que deux fois par an, aux époques fixées par l'autorité municipale.

2° La récolte des plantes marines venant épaves est libre aussi et peut être effectuée sans aucun privilège par tous les riverains.

Les plantes marines de rives sont principalement constituées de Zoostères, d'algues rouges et de Fucacées; celles de fond sont particulièrement constituées de Laminariacées et celles venant épaves sont différemment constituées, selon les lieux, de Laminariacées, de Fucacées, de Zoostères. Sur les côtes abruptes de l'Atlantique et de la Manche, les plantes marines venant épaves sont principalement constituées de Laminaires et de Fucus, tandis que, dans les estuaires et étangs maritimes de ces côtes, ainsi que sur les côtes de la Méditerranée, les plantes marines venant épaves sont principalement constituées de Zoostères.

Ainsi que nous l'avons vu, les plantes marines de rives comme celles venant épaves ont jusqu'à présent principalement été récoltées pour l'amendement des terres. Elles sont le principal engrais des côtes de Bretagne, d'Angleterre, d'Ecosse d'Irlande, des îles anglo-normandes. A cette récolte du goémon de rives et du goémon épave, les pêcheurs de goémon, les « goémonniers » bretons, ont ajouté la récolte du goémon de fond qu'ils opèrent par la coupe au large; ce goémon, après son brûlage, sert comme matière première dans l'indus-

trie de l'iode. Non satisfaits de la quantité de plantes marines que leur fournit la nature abandonnée à elle-même, les Japonais viennent d'introduire chez eux la culture méthodique de certaines plantes marines dans des goémonnières artificielles.

En Bretagne, les « goémonniers », à deux ou trois dans des barques d'environ trois tonnes, coupent les algues à l'aide de faucilles emmanchées à des perches de 3 à 4 mètres de longueur, les attirent avec adresse à la surface de l'eau et les déversent dans leur embarcation. La récolte du goémon par coupe, comme le fait remarquer M. P. Gloess dans l'*Exploitation industrielle des plantes marines*, paraît être plus rationnelle au point de vue de la conservation des algues et de leur reproduction que la récolte par l'arrachage pratiquée au moins partiellement par les Japonais qui, à l'aide de gaffes ou de crochets fixés à un câble ou à une perche, les arrachent du fond. Comme les goémonniers bretons, écossais, norvégiens, les goémonniers américains coupent le goémon et ne l'arrachent pas. En gens plus pratiques, les Américains remplacent cependant les bras d'homme par des bras mécaniques qui ne se fatiguent pas et qui travaillent plus vite. A la place des faucilles, ils emploient des machines faucheuses qui sont adaptées aux bateaux de manière à permettre de couper le goémon, au gré, plus ou moins profondément. Ces faucheuses sont reliées à des râdeaux mécaniques qui, montés sur un ruban sans fin, déversent dans le bateau le goémon coupé. Ces bateaux faucheurs et récolteurs, munis d'un léger moteur, avancent à une vitesse de 3 à 6 kilomètres.

En Bretagne donc, à la suite d'une grande marée ou de tempêtes, le flot apporte sur les grèves des masses de *Fucus* ; les riverains vont à la mer avec de grands

râteaux de bois et ramènent sur la grève les Fucus qui passent à leur portée. Après une première dessiccation sur le sable en dessus du niveau des hautes mers, ces Fucus sont mis en tas à l'air libre et conservés ainsi jusqu'au mois de juillet à septembre, époque où se fait leur incinération. Pendant ce temps, les plantes soumises à l'action des intempéries abandonnent évidemment aux eaux de pluie une grande partie des sels cristallisés à leur surface ou contenus dans leur suc cellulaire. C'est un des inconvénients les plus sérieux de ce procédé primitif. Le tableau VII, page 104, montre cette déperdition d'iode quand on calcine les goémons à l'état sec, au lieu de les calciner quand ils sont verts. L'arrivée du varech à la côte dépend de la saison, de l'importance des marées et de l'état d'agitation de l'atmosphère et de la mer. On peut dire, d'une manière générale, que la récolte a eu lieu surtout en hiver, qu'elle est plus grande au moment des grandes marées qu'aux époques des mers mortes, et qu'enfin c'est surtout au temps des équinoxes qu'on a le plus de chances de voir arriver sur les grèves de grandes quantités de varechs. On ne fait, généralement, aucun triage, si ce n'est parfois pour séparer le *Gracillaria Confervoïdes* appelé goémon blanc qui, depuis le début de la guerre, a acquis une sérieuse importance ; on s'en sert pour préparer une substance gélatineuse analogue à l'agar-agar.

Si l'on remonte à quelque vingt ans, toute personne ayant passé l'été sur les bords de l'Atlantique et particulièrement en Bretagne, doit se rappeler les nuages de fumée blanche qui couvraient à cette saison et en automne les côtes maritimes, nuages qui étaient causés par la combustion lente des varechs à moitié desséchés, accumulés en tas parfois énormes sur les côtes jusqu'à ce que

l'arrivée d'un vent de mer permet de les brûler sans exposer les navires à de graves accidents en leur masquant les reliefs du sol. Les plantes desséchées sont incinérées par un procédé des plus simples, analogue à l'incinération des bois dans les forêts. On pratique dans le sol du rivage des fosses généralement rectangulaires ayant, une fois garnies de pierres plates sur le fond et les parois, de 2 mètres à 2 m. 20 de longueur, de 0 m. 65 à 0 m. 80 de largeur et de 0 m. 50 à 0 m. 75 de profondeur. L'incinération se fait comme pour la fabrication de la potasse en fosses, en enflammant d'abord une première couche de varechs bien sèche, puis, dès que la flamme paraît, on en ajoute de nouvelles quantités de manière à éviter une température trop élevée qui déterminerait la volatilisation d'une partie des composés alcalins tout en maintenant une chaleur suffisante pour produire la fusion partielle des matières salines. Quand la fosse est presque pleine de cendres, un ouvrier brasse continuellement la masse pour en rendre la combustion aussi complète que possible et ramener constamment à la surface les parties non brûlées ; puis les opérateurs, armés de longs râteaux, brassent énergiquement la matière pour la rendre très homogène, obtenir une matière fondue et de bel aspect et souder toutes les parties pâteuses. Ensuite, la masse est abandonnée au refroidissement, extraite du fourneau et conservée en tas couverts de terre et établis sur un mamelon à l'abri des eaux d'infiltration jusqu'au moment de la vente. Ces tas peuvent être ainsi conservés plusieurs mois. Ce procédé d'incinération, qui est le plus répandu sur nos côtes, présente d'assez grands inconvénients : la dessiccation des plantes, nécessaire pour leur incinération, entraîne la perte d'un certain nombre de matières salines. De plus, pendant la combustion, mal-

gré les soins apportés pour la ralentir, on perd par volatilisation une partie de l'iode et des sels alcalins, surtout des sels de potasse. Les sulfates sont, en partie, réduits à l'état de sulfures et de sulfites. Enfin, malgré les soins apportés, les matières salines sont souvent souillées d'une quantité notable de sable. Souvent, il est vrai, ces matières sont ajoutées frauduleusement et leur taux peut atteindre 25 et même 50 pour 100 de la masse totale. Sous l'influence de la chaleur, la silice élimine une certaine proportion d'iode et de brome et transforme une partie des sels alcalins en silicates.

Ayant remarqué, ces temps derniers, que la fermentation avait une influence sur le rendement en iode, on mettait les plantes dans des bassins où elles éprouvent la fermentation alcoolique à ce point qu'à un moment M. le docteur Thiercelin (1) espérait recueillir l'alcool résultant de cette fermentation ; seulement la fermentation putride, comme le fait remarquer M. Thiercelin, arrive après quatre à cinq jours et il n'a jamais trouvé plus de 1 p. 100 d'alcool dans la liqueur. Au bout de quatre, cinq, six jours de fermentation, les plantes sont mises sur la presse et la pression sépare le jus du marc ; le jus est évaporé dans une chaudière qui surmonte le four jusqu'à desséchement complet. On met alors ces plaques de jus desséchées dans le four où il active singulièrement la combustion. Les feuilles pressées sont mises successivement sur le séchoir et dans le four, et donnent la cendre comme celles qui n'ont pas été pressées. La fermentation est-elle nécessaire ? M. Thiercelin la croit très utile, attendu qu'on affirme qu'elle empêche la formation de cyanure d'iode volatil et, par suite, la

(1) Sorel. *La grande industrie chimique minérale.*

perte d'une partie de ce corps. En tout cas, on ne l'emploie que lorsque la récolte est assez grande pour qu'on doive attendre pour l'alimentation du four. Et maintenant, si on compare cette méthode à celle de l'incinération dans les fosses, on voit :

1° Que le séchage est supprimé dans des conditions où il est toujours très difficile (littoral de la mer et saison d'hiver).

2° Qu'on peut à peu près compter sur la totalité de l'iode renfermé dans la plante. Aussi, si dans l'été, on ne retire que 5 p. 1.000 ou $1/2$ p. 100 d'iode, on arrive à 14 et même à 15 p. 1.000 dans l'hiver, époque où la récolte est beaucoup plus abondante et où la dessiccation serait impossible.

3° Enfin, l'extraction de l'iode et des sels de potasse des cendres légères, obtenues dans des fours spéciaux et non dans des fosses, laisse loin derrière elle l'extraction de l'iode des salins qui sont durs comme de la pierre et dont les parties solubles ne peuvent être retirées qu'avec beaucoup de temps et en se servant d'eau chaude comme véhicule.

En résumé, l'exploitation des plantes marines, telle qu'elle est pratiquée en ce moment, est défectueuse :

1° Parce qu'en tirant profit des unes, elle entraîne la perte des autres matières qui les accompagnent.

2° Parce que, même en n'exploitant que ces matières isolées, elle en entraîne déjà des pertes considérables comme c'est le cas dans l'extraction de l'iode.

Les algues, après leur récolte, sont séchées sur la grève afin de pouvoir être brûlées et pouvoir fournir, sous forme de leurs cendres, la matière première nécessaire aux usines d'iode. Le séchage du goémon à l'air libre demande :

1° De grandes surfaces car, mis en tas, le goémon se décompose rapidement aussi longtemps qu'il est encore vert ;

Et 2°, avant tout, un beau temps sec, condition constituant un grand obstacle à un traitement industriel qui doit être effectué régulièrement durant toute l'année. A part cet inconvénient, le séchage du goémon demande du goémonnier un travail considérable : le goémon, jusqu'à son séchage complet, doit être étendu le matin et mis en tas le soir.

Ce travail de séchage prend autant de temps que la récolte proprement dite et renchérit énormément, par le fait, la matière première. A ce surcroît de main-d'œuvre s'ajoute la perte d'éléments solubles du goémon, de sels de potasse, de brome et d'iode inorganiques. Cette perte est causée :

1° Par les lessivages inévitables qu'opèrent les pluies fréquentes et les fortes rosées de la plupart des rivages de la mer et particulièrement de nos rivages européens.

2° Par l'écoulement de jus de goémon riche en sels de potasse, en iode et en brome.

3° Par la sublimation dans l'air de la partie d'iode et de brome qui est volatilisée par le brûlage du goémon, surtout en présence de sable dont l'acide silicique, à la température élevée des fours de goémon, chasse comme nous l'avons vu, l'iode et le brome de leurs combinaisons. Aussi a-t-on, dans ces dernières années encore, proposé un certain nombre de modifications évitant ces pertes.

Tissier, Krafft et Laurot font une véritable carbonisation des varechs dans des cornues et recueillent les produits volatils (goudrons, huiles, composés ammoniacaux, etc.). Comme en Angleterre, ces auteurs ont essayé, en

France, de substituer au mode d'incinération pratiqué la distillation en vase clos à une température insuffisante pour volatiliser l'iode avec production de gaz combustibles et de matières goudroneuses susceptibles d'être utilisées. Dans le Finistère et le Morbihan en particulier, on a construit en 1869 et 1872 des fours clos et continus pour distiller les goémons secs et d'autres fours à calcination également continue pour utiliser les goémons verts pendant toute l'année. Mais ces tentatives ne peuvent être encore considérées que comme un pas vers la solution du problème de la production économique des sodes de varechs.

Standfort dessèche les varechs à l'air, puis les agglomère par compression et les calcine ensuite dans des cornues semblables aux cornues à gaz.

Moride évite le transport des varechs et effectue l'incinération sur place à l'aide de fours portatifs. Les varechs recueillis dans la journée sont suspendus à un support de fil de fer qui ressemble à une cage de crinoline. Une certaine quantité de ces végétaux, conservée à l'état sec, est allumée d'abord sur une grille métallique placée dans l'intérieur de cette espèce de cône et y produit un feu qu'on alimente avec des varechs frais. La chaleur dégagée est utilisée pour dessécher et carboniser les varechs qui entourent la surface latérale. Cette carbonisation a lieu sans perte sensible d'iode et de brome et sans changement de sulfates en ces sulfures dont la présence apporte quelques inconvénients dans le traitement ultérieur des produits. Ce charbon, fabriqué chaque jour sur la plage, l'hiver comme l'été, est utilisé le lendemain dans l'usine qui, par cet achat quotidien, donne un travail régulier à la population et peut se passer de ces approvisionnements en soude brute qu'on est

obligé de faire pour toute l'année à une époque donnée. C'est ce qui se produit dans l'île de Noirmoutiers.

Wallace prépare une sorte d'extrait aqueux qu'il incinère ensuite. Enfin, certains auteurs ont cherché à éviter toute calcination ; c'est ainsi que Kemp soumet les varechs à l'action d'une presse hydraulique après les avoir laissé fermenter. L'iode et les sels de potassium sont ensuite extraits du liquide obtenu.

Wetzig, Pellieux et Allary proposent des procédés à peu près semblables. Harland isole l'iode en faisant macérer les varechs avec de l'eau de chaux.

Avant d'aborder les différents modes d'extraction de l'iode des cendres de varechs, nous allons donner une idée de la composition de ces cendres qui, comme nous l'avons montré, est extrêmement variable d'un varech à l'autre ; elle varie avec l'espèce botanique, avec la localité, avec les soins apportés à la récolte, au séchage et à l'incinération. L'analyse d'un grand nombre d'échantillons provenant de *Fucus* récoltés sur les côtes de Bretagne a donné à Golfier-Bessayre des résultats d'analyses qui montrent que les divers éléments varient entre des limites très éloignées :

Matières solubles.	20,5 à 76,8 p. 100
Sulfate de potasse	2,4 à 43,6 —
Chlorure de potassium.	0,4 à 35 —
Iodure de potassium.	0 à 0,036 —
Chlorure de sodium.	9,6 à 69,9 —
Carbonate de sodium	0 à 16,7 —
Sulfate de sodium	0 à 35,5 —

La richesse en iode des cendres préparées au laboratoire et dans le procédé des fosses montre que la mé-

thode d'incinération en usage fait perdre des quantités énormes d'iode. Ce sont ces cendres qui ont reçu le nom de soudes. Suivant l'origine de la soude, on en a distingué plusieurs espèces, la soude de varechs en Bretagne, ou salin, le kelp obtenu en Ecosse et Irlande.

Différentes teneurs en iode de 100 grammes de cendres,
au laboratoire et dans les fosses (à la même époque)

ESPÈCES	LABORATOIRE	FOSSES
<i>Laminaria digitata</i>	0,510	0,082
<i>Fucus stenobolus</i>	0,421	0,053

CHAPITRE VI

EXTRACTION DE L'IODE DES CENDRES DE VARECHS

TRAITEMENT DU SALIN

Les blocs de soudes de varechs sont d'abord concassés en fragments du calibre des pierres à macadam et ces fragments sont soumis à un lavage méthodique que l'on dirige de façon à fournir autant que possible des solutions séparées de chlorures et de sulfates dont chacune est destinée à un traitement spécial. L'opération se fait donc en deux temps. Tout d'abord, on fait un lessivage méthodique avec les petites eaux des opérations précédentes et l'on dirige l'opération de façon à recueillir une solution marquant 15 à 18° B^é ; cette eau contient les iodures, les chlorures alcalins et le carbonate de sodium avec une très petite quantité de sulfates, ce sont les *eaux à muriates*. Ensuite, on fait un lavage à l'eau pure ; cette eau, ne rencontrant presque plus de chlorures, dissout les sulfates et on prolonge le lavage tant qu'il s'en dissout ; on obtient une seconde liqueur qui ne dépasse jamais 80° B^é ; c'est l'*eau à sulfates*.

Cette seconde solution est portée à l'ébullition et concentrée jusqu'à 28° ou 30° B^é ; pendant cette opération,

il se dépose des cristaux très ténus de sulfates. A partir de 30° B^é, le chlorure de sodium commence à cristalliser. On envoie alors les lessives dans des cristallisoirs où se dépose un mélange de sulfates de potassium et de sodium que l'on sépare comme nous l'avons vu.

Quant aux eaux à muriates, on les porte à l'ébullition et on les concentre progressivement à 35° B^é. Dans ces conditions, elles précipitent presque tout leur sel marin que l'on pêche aussitôt ; les liqueurs clarifiées sont envoyées aux cristallisoirs où, par refroidissement, elles abandonnent une grande partie de leur chlorure de potassium ; les eaux mères sont reprises et concentrées à nouveau jusqu'à 45° ; puis, les eaux, séparées du sel marin précipité, sont de nouveau envoyées à la cristallisation, et enfin on pousse la concentration jusqu'à 55°. On obtient ainsi, par les opérations successives du chlorure de sodium impur (sel de varech) pendant les concentrations du chlorure de potassium dans les cristallisoirs et, enfin dans la dernière concentration, un mélange de deux chlorures que l'on fait dissoudre pour séparer ces deux sels.

Tous les sels obtenus sont lavés pour les épurer plus complètement et en extraire les iodures. Le sel de varech contient de 1 à 2 pour 100 de chlorure de potassium et ne peut servir qu'à la salaison des poissons. On le purifie en le dissolvant et le pêchant de nouveau pendant l'ébullition de la dissolution.

Ces eaux mères à 55° B^é contiennent les iodures de sodium et de potassium, mais aussi une certaine quantité de sel marin, du sulfate et du carbonate de sodium, des cyanures, des sulfures, des polysulfures, des sulfites et des hyposulfites provenant de la réduction des sulfates pendant la calcination. Ces derniers corps empêcheraient

la séparation de l'iode. En effet, ce métalloïde, de même que le chlore, est un oxydant énergique. Par suite, les sulfures et hyposulfites des eaux mères s'oxyderaient aux dépens d'une partie de l'iode mis en liberté et le feraient rentrer en combinaison en déterminant une perte notable. Il est donc indispensable de détruire spécialement les composés du soufre.

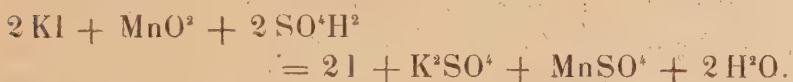
TRAITEMENT DES EAUX MÈRES

On détruit ces composés sulfurés par l'acide sulfurique pour les transformer en sulfates, il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré et un peu plus tard de l'anhydride sulfureux, en même temps qu'il se produit un dépôt de soufre ; on chasse les deux gaz par l'ébullition. Il faut donc bien se garder d'introduire un excès d'acide, car, sous l'action de la chaleur, on pourrait faire dégager une portion notable de l'iode sous forme d'acide iodhydrique. Il n'est pas possible de préciser d'une façon générale la portion d'acide sulfurique à employer ; elle varie naturellement avec la constitution des eaux mères et doit, par suite, être déterminée chaque fois par une expérience directe. Dans les fabriques anglaises, ce traitement préalable se fait dans de grandes cuves ouvertes ; parfois, cependant, ces cuves sont munies d'un couvercle en bois d'où partent des conduites en poteries qui conduisent les gaz dans une bonne cheminée d'appel. Lorsque la quantité, déterminée d'avance, d'acide sulfurique a été introduite, on porte le liquide à l'ébullition pour chasser complètement les composés volatils du soufre et l'on abandonne ensuite à un long repos. Le soufre, mis

en liberté, vient surnager et forme une couche d'écumes atteignant parfois une épaisseur de 0 m. 25 que l'on enlève soigneusement avec une écumoire. Ce soufre est lavé soigneusement et fondu.

EXTRACTION DE L'IODE

L'extraction de l'iode peut se faire par deux méthodes différentes : la première, due à Wollaston, consiste à mettre l'iode en liberté par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse :



et à sublimer l'iode. La seconde, imaginée par Courtois, est plus spécialement appliquée dans les usines de Bretagne et consiste à déplacer l'iode par le chlore :



Méthode Wollaston. — Le liquide clair obtenu après l'enlèvement du soufre est introduit dans une chaudière en fonte avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique de densité 1,7 ; cette chaudière, de 1 m. 65 de diamètre et pesant environ 1.500 kilos, est pourvue d'un couvercle bombé en plomb renforcé intérieurement par une carcasse en fer garnie de plomb et scellé au ciment. Ce couvercle est percé à son sommet d'une ouverture circulaire de 0 m. 50 de diamètre recouverte par une plaque de grès qui porte trois trous dont le plus petit sert à l'introduction du bioxyde de manganèse. Les deux autres portent des tubulures destinées à conduire les

vapeurs d'iode à l'appareil⁴ de condensation. Ces tubulures coudées, en plomb, sont percées d'un petit trou fermé par un bouchon, permettant de voir s'il se dégage encore des vapeurs d'iode. Les condenseurs consistent, soit en ballons sphériques de poterie communiquant par des tubulures diamétralement opposées, soit en allonges en grès piriformes, au nombre de six, dont le renflement a 0 m. 35 de diamètre. Chacune de ces allonges s'ajoute dans le fond de la suivante.

A la base du renflement est un petit trou destiné à l'écoulement de l'eau condensée ; les joints sont faits à l'argile, la dernière allonge est seulement fermée par une toile humide. La chaudière est assise dans un massif de fourneau en maçonnerie, au-dessus d'un petit foyer. Elle est chauffée par le fond. Après avoir introduit les eaux mères additionnées de la quantité convenable d'acide sulfurique et luté exactement tous les joints, on porte le mélange à la température de 60°, puis on projette par petites portions le bioxyde de manganèse de façon à produire une séparation brute de l'iode qui va se sublimer dans le condenseur. Quand tout le bioxyde de manganèse (50 kilos environ) a été ajouté, on élève progressivement la température, mais sans atteindre 100 degrés.

Au bout de dix heures, la charge est achevée, on abat le feu et on abandonne l'appareil à lui-même jusqu'au lendemain pour que les dernières traces de l'iode soient éliminées ; on vide alors la chaudière et l'on procède à de nouvelles opérations. Au bout de quatorze jours, les allonges sont suffisamment remplies par une couche de paillettes cristallines d'iode atteignant 4 à 5 centimètres d'épaisseur. On trouve parfois dans les derniers réipients une cristallisation blanche d'iodure de cyanogène. A côté de l'iode, il passe un peu de brome dans les con-

denseurs ; ce corps s'écoule avec des traces d'iode et l'eau condensée par les orifices d'égouttage. Les liquides recueillis sont renvoyés à la chaudière jusqu'à ce que la quantité de brome recueillie devienne un peu forte et se sépare de l'eau. Le couvercle et la chaudière sont les parties de l'appareil qui s'usent le plus vite.

Au bout de trois ou quatre mois, la chaudière a perdu la moitié de son poids et doit être remplacée.

Methode française par le chlore. — Employée dans presque toutes les usines de Bretagne. Les eaux mères, préalablement purifiées par l'acide sulfurique, sont décomposées par le chlore. La réaction se produit dans des bonbonnes en grès ayant une capacité de 100 à 150 litres, munies de tubulures dont l'une reçoit un tuyau de plomb amenant le chlore ; une autre sert au dégagement du chlore non absorbé, et la troisième plus grande permet de brasser les matières. L'action du chlore est menée lentement et prolongée plusieurs jours ; elle détermine la formation d'une poudre grenue d'un gris d'acier qui se dépose rapidement au fond des bonbonnes, d'où on la retire avec des cuillers, c'est de l'iode. Ce mode de fabrication présente une sérieuse difficulté en ce sens qu'après la précipitation complète de l'iode, un excès de chlore tend à la production de chlorure d'iode volatil, ce qui détermine une diminution de rendement ; de plus, un excès de chlore précipiterait le peu de brome existant dans les eaux mères aussitôt que l'iodure de potassium aurait complètement disparu. Pour éviter ce double inconvénient, on laisse une très petite quantité d'iode non décomposé. On reconnaît d'ailleurs facilement si l'on est à la limite de la réaction ; pour cela, on verse dans un échantillon de la liqueur quelques gouttes

d'une solution d'iodure de potassium ; s'il y a excès de chlore, on voit apparaître un précipité d'iode, sinon la liqueur reste limpide. Si, au contraire on soupçonne qu'il n'y a pas eu assez de chlore, on verse dans la liqueur quelques gouttes d'acide azotique fumant qui, dans ce cas, détermine encore un précipité. Le précipité d'iode, extrait des bonbonnes, est mis à égoutter dans des entonnoirs en grès, lavé rapidement à l'eau pure, puis essoré sur des carreaux de plâtre. Pour avoir l'iode sous la forme marchande, on le sublime dans des cornues en grès chauffées dans un bain de sable ou d'eau salée saturée. Les vapeurs se rendent dans de vastes condenseurs en poterie où l'iode se sublime en belles paillettes d'éclat métallique. Quand on veut avoir de l'iode pur, on broie l'iode sublimé avec une petite quantité d'iodure de potassium de façon à fixer le brome et on le sublime à nouveau. Telle est l'industrie qui, jusqu'en 1872, a fourni presque tout l'iode consommé dans le monde entier.

Nous nous bornerons à signaler encore quelques méthodes proposées pour l'extraction de l'iode des varechs.

R. Wagner conseille de décomposer l'iodure des eaux mères par l'ébullition avec une dissolution de perchlorure de fer :



et de reprendre l'iode par le sulfure de carbone.

Luchs a préconisé la précipitation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

Paraf et Wanklyn ont conseillé l'extraction directe de l'iode des varechs simplement desséchés en les chauffant à l'air libre, sur des plaques de plomb, avec un

mélange de trois parties de soude caustique et d'une partie de potasse caustique. Sous l'action des alcalis, le tissu cellulaire forme un mélange d'acétates et d'oxalates alcalins, à une température trop basse pour déterminer la volatilisation des iodures et des bromures. L'acide oxalique est précipité à l'état d'oxalate de calcium et l'on traite les eaux mères riches obtenues comme ci-dessus pour extraire l'iode et le brome.

Pellieux et Mase-Launay précipitent l'iode par les vapeurs nitrateses et Moride par l'acide azotique.

La précipitation à l'état d'iodure cuivreux par le sulfate de cuivre en présence d'un réducteur a été préconisée par Soubeyran, qui utilise le fer comme réducteur, et par Persoz, qui produit la réaction au moyen de l'anhydride sulfureux.

Un des plus récents procédés, assez répandu et qui donne de bons résultats, est le suivant :

On immerge les varechs frais ou simplement desséchés dans une solution de soude, pendant un temps donné. Cette opération, répétée deux ou trois fois, donne comme rendement approximatif 92 pour 100 de l'iode total. La solution ainsi obtenue est traitée par du sulfate de fer ou de la chaux vive, qui précipitent les matières mucilagineuses ; on décante, on neutralise par l'acide sulfurique et on met l'iode en liberté par l'acide azotique nitreux. On enlève ensuite l'iode par des lavages au pétrole. Ce procédé, assez économique, est certainement un de ceux qui donnent les meilleurs résultats.

Labat propose l'extraction de l'iode et du brome simultanément libérés en milieux aqueux, à l'aide du chloroforme et du sulfure de carbone. La Société française de la « Norgine » donne, sous le brevet français n° 361.490,

de 1905, un procédé d'extraction rapide de l'iode, par l'emploi de l'huile de vaseline.

Il nous a paru également intéressant de signaler, à titre de documentation, les brevets français et américains les plus intéressants à ce sujet :

1° Traitement des plantes marines pour l'extraction des matières minérales et organiques, par M^{me} Laureau.

Brevet français n° 352.069, du 6 mars 1905.

Première addition du 24 mai 1905.

Deuxième addition du 7 août 1905.

2° Extraction de l'iodé des plantes marines, par L. Boirault.

Brevet français, n° 393.668, du 31 octobre 1907.

3° Process of extracting iodine, Compagnie internationale la « Norgine ».

Brevet américain, n° 915.959, du 23 mars 1909.

4° Extraction of iodine, chlorine, potassium hydroxide and others useful products from the ashes of seaweed or others forms of the marine algae, par F. K. Cameron et R. Moore.

Brevet américain, n° 1.051.984, du 4 février 1913.

5° Extraction industrielle des algues marines, par L. Laurent.

Brevet français, n° 467.768, du 4 février 1913.

En résumé, la valeur des produits retirés du goémon n'atteint qu'à peine le tiers de celle des produits qui pourraient être retirés de cette même quantité par de meilleurs procédés. Pour ne rien laisser perdre du goémon, ni par l'écoulement de jus, ni par le lessivage pendant le séchage à l'air libre, ni par la volatilisation pendant le brûlage, ni par la destruction qu'opère le brûlage même, il faut traiter le goémon aussitôt récolté et en retirer tous les éléments.

D'après M. Paul Gloess (1), chimiste d'Altkirch, actuellement officier mobilisé, l'iode contenu dans le goémon de fond représente environ 1,50 pour 100 de la matière inorganique; environ 0,10 pour 100 du goémon frais et environ 0,70 pour 100 du goémon complètement sec. Il est à remarquer que, dans ces pourcentages, est compris l'iode en totalité, tant minéral qu'organique. Les iodures et bromures inorganiques peuvent facilement être extraits du goémon par simple lavage avec de l'eau acidulée ou même déjà avec de l'eau ordinaire. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il faut éviter que le goémon ne soit exposé à la pluie et à la rosée, car celles-ci en dissolvent et laissent s'échapper les sels solubles dont les iodures sont les plus solubles. L'eau pure dissout cependant seulement les sels solubles, elle dissout en même temps aussi une partie de la matière mucilagineuse qui, si elle n'empêche pas, gêne énormément la séparation ultérieure de l'iode, du brome et des sels de potasse. Afin d'éviter cet inconvénient, l'eau de lessivage du goémon est légèrement acidifiée. La matière mucilagineuse qui est insoluble dans la solution d'acides minéraux, même très diluée, reste ainsi indissoute. L'iode et le brome organiques peuvent être ainsi extraits du goémon par le même procédé que l'iode inorganique.

Pour séparer l'iode et le brome de la matière organique à laquelle ils sont liés, le procédé le plus pratique et le plus économique est le traitement du goémon par un agent oxydant en milieu acide. L'addition d'acide à l'eau de lessivage du goémon, ou sa formation dans l'eau de lessivage même, est essentielle, car on augmente ainsi, non seulement la solubilité des sels, mais on préserve

(1) P. Gloess. *Moniteur scientifique*, mai, août, oct. 1915.

en même temps la matière mucilagineuse de sa solubilisation qui serait des plus gênantes pour la séparation ultérieure de la matière inorganique. L'oxydant scinde la matière organique iodée et bromée en iode, brome, et son radical organique. L'extraction de la totalité de l'iode, tant organique qu'inorganique, peut être opérée de deux différentes manières. Cette extraction peut être combinée ou à la dessiccation ou au lessivage du goémon. L'extraction de l'iode et du brome combinée avec la dessiccation du goémon est basée sur le fait que l'iode et le brome sont libérés de leurs combinaisons minérales et organiques par le traitement du goémon par un agent oxydant en milieu légèrement acide et qu'ils sont entraînés par les vapeurs qui s'échappent du goémon pendant sa dessiccation. L'iode et le brome de ces vapeurs sont condensés et séparés par les procédés connus. L'extraction de l'iode et du brome, par le traitement direct du goémon par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, a de grands avantages sur l'extraction telle qu'elle a jusqu'à présent été effectuée en laissant se perdre plus de la moitié de l'iode et du brome.

En effet, les usines qui produisent de l'iode en partant des cendres du goémon, n'arrivent à obtenir qu'au grand maximum demi-kilo du kilogramme d'iode que contiennent en moyenne 1.000 kilos de goémon frais, du goémon de coupe, bien entendu. En traitant directement le goémon encore intact et en employant les procédés qui viennent d'être indiqués, on obtient, non seulement deux fois autant d'iode, mais encore toute la matière organique mucilagineuse du goémon qui, par le brûlage, a jusqu'à présent été consommée, une plus grande quantité de sels de potasse, et tout le brome dont l'extraction du goémon a, depuis longtemps, été abandonnée.

CHAPITRE VII

AUTRES ORIGINES DE L'IODE

L'iode est très répandu à la surface de la terre, mais toujours à dose très faible. Dans certaines opérations industrielles où il était amené à se concentrer naturellement, on a pu en recueillir de petites quantités. Les phosphorites du Lot sont iodifères ; quand on les transforme en superphosphates par traitement avec de l'acide sulfurique, il se dégage des vapeurs abondantes contenant de l'iode ; celles-ci peuvent être recueillies comme on l'a fait pendant quelque temps à l'usine Michelet et Thibault, à la Villette, et aux usines Kuhlmann, à Lille. A la Villette, vers 1874, on obtenait 12 kilos d'iode par jour.

Les minerais de fer de la Lorraine et du Luxembourg contiennent aussi de l'iode, mais à l'état infinitésimal, les vapeurs d'iode se dégagent du haut fourneau avec tous les gaz réducteurs. Quand on lave ceux-ci à la sortie du gueulard, on retient des matières salines qui contiennent 1,50 pour 100 d'iode. M. Gredt, ingénieur aux usines d'Esch (Luxembourg), a calculé que 100 tonnes de fonte peuvent donner 2 kilos d'iodure de potassium. Les usines de la Lorraine et du Luxembourg rejettent

ainsi dans l'air une quantité d'iode correspondant annuellement à 60 ou 70 tonnes d'iodure.

La principale source de la production de l'iode se trouve dans les résidus de la préparation des nitrates du Chili, dans les eaux mères du raffinage du salpêtre, eaux mères qu'on désigne en espagnol sous le nom de « agua vieja ».

Nous rappellerons d'un mot que les nitrates chiliens se rencontrent dans une bande de terrain située parallèlement à la côte du Pacifique, à une quarantaine de kilomètres de ce littoral. Ces exploitations sont assez primitives et il en est tout à fait de même de la méthode employée pour l'extraction de l'iode. Le nitrate résiduel impur est mêlé intimement avec du charbon pulvérisé dans la proportion de 85 parties de nitrate pour 15 de charbon, et la masse rendue humide est disposée en un tas conique qu'on enflamme : on obtient de la sorte ce qu'on nomme sur les lieux le « sel natron », qui contient du carbonate de sodium impur. On dissout ce résidu de combustion dans de l'eau, on décante, et l'on obtient de la sorte une solution saturée, d'où l'on tire une préparation de bisulfite de sodium en saturant la solution primitive au moyen d'acide sulfureux ; on se procure celui-ci de façon simple, en brûlant du soufre dans des fours spéciaux. Tout cela se fait sous la direction d'un contre-maitre indigène peu au courant de la chimie et de ses réactions et que l'on appelle pourtant du nom, un peu ambitieux en l'espèce, de « quimico ». Toujours est-il que les eaux mères des nitrates, l'agua vieja, dont nous parlions tout à l'heure et qui contient l'iode, est mise dans des cuves au-dessus desquelles sont disposés des bacs où l'on verse la dissolution de bisulfite dont nous venons d'expliquer la préparation. Le « quimico », fier de

son importance, se livre à des essais grossiers sur la densité de ces solutions, sans tenir aucun compte des impuretés qu'elles renferment et qui faussent évidemment les résultats qu'il constate, puis il fait arriver le bisulfite dans l'agua vieja, celle-ci étant agitée constamment, soit par un courant d'air, soit par le mouvement continu de roues à palettes de bois. L'iode se précipite, et notre chimiste indigène essaie de se rendre compte si la précipitation est complète : si son examen lui fait estimer que cette précipitation est imparfaite, il ouvre à nouveau le robinet laissant tomber de la solution de bisulfite. Finalement, l'iode se dépose : on le recueille par décantation sur des filtres en toile, puis on le lave et on le comprime en sortes de pains cylindriques. Pour le purifier, on le sublime dans des cornues en fonte et l'on obtient un produit qui contient environ 99,8 pour 100 d'iode qui se vend de 20 à 22 francs le kilo.

NOUVELLES SOURCES D'IODE (1)

Depuis quelques années, on a trouvé une nouvelle source d'iode dans certaines eaux minérales de Java, dans lesquelles il est à l'état d'iodure de magnésium. Des sources semblables existent dans plusieurs régions des îles néerlandaises de la Sonde, mais nulle part la teneur n'est aussi élevée qu'à Java (jusqu'à 120 milligrammes d'iode par litre pour permettre une exploitation rémunératrice).

(1) *Journal suisse de Chimie et de Pharmacie*, 1^{er} nov. 1913, page 667.

Cette exploitation est pour le moment encore rendue difficile par le fait que la plupart de ces sources appartiennent au propriétaire du sol, en majorité des indigènes.

Sur les terres domaniales, l'exploitation est très simple. L'eau de la source est amenée dans de grands bassins, on y introduit de l'acide sulfureux et on y ajoute ensuite du sulfate de cuivre. L'iode est précipité à l'état d'iodure cuivreux contenant environ 50 pour 100 d'iode. C'est sous cette forme qu'il est livré au commerce. En 1906, les Indes néerlandaises produisaient 1.800 kilos d'iode, et en 1910 déjà 24 000 kilos. Les sources exploitées se trouvent toutes dans la résidence de Sourabaya. Ces sources et toutes les sources iodifères analogues reconnues à Batavia, Semarang et Timor se rencontrent dans les terrains pétrolifères, près des puits à pétrole, si nombreux dans la Malaisie néerlandaise. L'eau iodifère se trouve dans les mêmes couches que le pétrole, mais alors que le pétrole se rassemble dans les anticlinaux, l'eau se rassemble dans les synclinaux. Le fait est dû simplement à la plus grande densité de l'eau saline.

Parmi les nouvelles sources d'iode, on peut citer celles indiquées dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1915, juin, page 313, et septembre, page 207). Depuis le début de la guerre qui a provoqué le manque de médicaments en Russie, dit ce journal, le professeur Lernoff s'est livré à l'étude de la flore maritime de la mer Noire, Parmi ces algues, il en a découvert une du genre *Fillafora*, qui croît en grande abondance dans toute la mer Noire et qui est très riche en iode. Cette algue donne à l'incinération 11 pour 100 de cendres renfermant jusqu'à 3,8 pour 100 d'iode.

De son côté, le professeur Pissarevsky vient d'analy-

ser un échantillon très ancien de cette même algue qui se trouvait au Muséum de Sébastopol. Cette dernière donna à l'analyse 18 pour 100 de cendres renfermant 2,3 pour 100 d'iode. Ces résultats importants ne pouvaient qu'encourager l'entreprise industrielle d'extraction d'iode de ces algues, d'autant plus que l'on rencontre fréquemment, en mer, des endroits où cette algue forme de véritables massifs, s'étendant à 70 milles marins en longueur, sur 40 milles en largeur et sur une profondeur de 60 mètres environ.

Le professeur Pissárevsky propose d'extraire l'iode de cendres, non pas par l'eau, suivant les procédés usuels, mais plutôt par l'acool. A l'aide de ce véhicule, on ne dissout que les iodures, alors que l'eau dissout une foule d'autres substances, nécessitant ainsi une purification ultérieure. Ce même auteur, en collaboration avec Averki, a trouvé un procédé qu'il tient secret, d'isoler facilement l'iode de ces combinaisons salines. Cette découverte est suivie avec intérêt par toute la Russie. Une première expédition en mer eut lieu déjà par des navires de guerre qui parcoururent une distance de 75 à 80 kilomètres, remportant une moisson considérable. L'enlèvement de cette algue se fait à l'aide de filets spéciaux qui, d'un seul coup, font monter de 600 à 1.000 kilos.

Les incursions turques dans la mer Noire, ainsi que le mauvais temps, ont retardé un deuxième départ qui avait été projeté. Cependant, le gouvernement russe tient à assurer la régularité de cette nouvelle pêche d'algues.

Des fours immenses viennent d'être construits à Ekaterinoslav, où l'incinération méthodique et peu coûteuse va avoir lieu.

Sous le titre de « Source intarissable d'iode », le *Pharmazevtizeskij Journal* (LIV, page 244, 1915) reproduit

un article du *Petrogradski Vedomosti*, où l'auteur fait une étude à ce sujet. « Ce n'est pas seulement, dit-il, sur les bords de la mer Noire que nous devons aller chercher les algues pour en extraire l'iode ; celles qui croissent, et beaucoup plus abondamment, dans les mers de l'Extrême-Orient, méritent particulièrement notre attention, tant par leur abondance que par leur richesse en iode. »

De Kamtchatka au Sakhaline, tout le long de la mer d'Okhotsk, de Sakhaline à la Corée, tout le long de la mer du Japon, on rencontre de ces algues sur des étendues de centaines et de centaines de kilomètres. Ce sont des Laminaires, telles que *Laminaria angustata*, *japonica* et même *saccharina*, qui constituent cette abondante flore maritime. Ces plantes mesurent de six à huit mètres de longueur, sur 0 m. 40 de largeur et 0 m. 01 d'épaisseur. Fixées par leurs stipes au fond des eaux, elles viennent émerger à la surface, croissant ainsi verticalement, serrées les unes contre les autres et donnant l'impression de véritables forêts submergées. Elles sont connues sous le nom de choux marins, et les indigènes les ramassent pour les vendre aux Chinois et aux Japonais comme alimentaires. Inutile de dire que cette moisson se poursuit avec paresse, négligence et sans méthode aucune. Malgré tout, la Russie n'en exporte pas moins de huit millions de kilogrammes par an. Que serait-ce si l'exploitation de ces algues se poursuivait méthodiquement ? La main-d'œuvre est peu coûteuse dans ces contrées et les frais en pourraient être encore réduits si on employait pour cette besogne les femmes et les enfants. Suivant une analyse un peu sommaire, on estime la teneur en cendres des algues desséchées de 17 pour 100 et la teneur en iode de ces dernières atteint 2 pour 100. Voilà incontestablement des sources intarissables d'iode. (*Journ. de Ph. et Chim.*, 1915, 7^e sem., t. XXI, p. 207.)

CHAPITRE VIII

STATISTIQUE ET COMMERCE DE L'IODE

Le Chili produit aujourd'hui la plus grande partie de l'iode consommé dans le monde ; alors que la production chilienne était seulement de 35 000 kilos en 1875, elle s'est régularisée aujourd'hui aux environs de 450.000 kilos (1).

Production chilienne	
1875	35.000 kilos
1879	77.000 —
1890	420 000 —
1891	425.000 —
1892	514.000 —
1893	596.000 —
1894	334.000 —
1895	152.000 —
1896	221.000 —
1900	590.000 —
1904	460 000 —
1911	438.000 —

(1) C. Matignon. *Revue des Sciences*, mai, 1914, p. 511-516.

La richesse du « caliche » en iode est variable, mais on peut admettre une teneur moyenne de 0,05 p. 100. Or, il faut au moins trois tonnes de minerai pour obtenir une tonne de salpêtre, donc, pour fournir les 2.500.000 tonnes de nitrate actuellement consommées, il faut une quantité trois fois plus grande de caliche représentant une teneur en iode évaluée approximativement à 3.750 000 kilos. Or, la consommation mondiale de l'iode ne dépasse pas actuellement 700.000 kilos ; aussi l'extraction de l'iode est-elle limitée par une convention de manière à éviter l'avitilissement des prix. C'est en 1886 que fut établie ce qu'on appelle la « combinaison de l'iode » en vertu de laquelle tous les salpêtriers chiliens se répartissaient entre eux la production annuelle et s'engageaient à livrer leur quote-part à la maison Antony Gibbs et fils, de Londres. D'autre part, un syndicat international, dans lequel entraient les participants de la combinaison, s'organisait entre les producteurs européens pour maintenir les prix et permettre à l'industrie européenne de subsister malgré la concurrence chilienne. En France, un impôt de 4 francs par kilo d'iode importé protège, dans une certaine mesure, les usines à iode qui fonctionnent encore sur les côtes de Bretagne, au Conquet, à Ploudalmezeau, à l'Aber-Wrach, Pont l'Abbé, Audierne, Saint-Pierre-de-Quiberon, Pont-Croix, Penmarch, Loctudy, etc.

Sur les 160 usines nitratières du Chili, une petite fraction seulement, 20 à 30 usines environ extraient l'iode de leurs eaux mères. Quand une même société possède plusieurs usines, elle concentre généralement toute son extraction dans l'usine traitant les caliches les plus riches et prépare ainsi la totalité des quotes parts revenant à chacune des usines de la société. Très sou-

vent, une usine s'adresse à sa voisine pour lui fournir le quantum dont elle a besoin d'après la répartition de la combinaison. C'est ainsi que les usines Saint-Louis, dans le Taltal, ont, à elles seules, en 1901, fourni plus du cinquième de la production totale. Voici, pour 1905, la statistique de l'iode exporté par le Chili, réparti par port d'embarquement :

Pinagua.	31.550 kilos
Iquique	362.360 —
Tocapilla	79.070 —
Antofagasta	61.050 —
Taltal	30.200 —
Total:	564.230 kilos.

Le prix d'extraction de l'iode au Chili varie de 4 fr. 50 à 5 fr. 15 par kilogramme ; cet iode paie un droit de sortie de 2 fr. 20 et entraîne, pour son transport à Londres et les frais complémentaires, une nouvelle dépense de 2 fr. 30, de sorte que le prix de revient sur le marché de Londres ne dépasse pas 9 fr. 65. Avec un prix moyen de vente de 22 francs à Londres, le Chili réalise ainsi pour 450.000 kilos un bénéfice net d'environ 5 millions et demi. Comme le prix de vente par kilogramme est aujourd'hui d'environ 40 francs, on voit que les intermédiaires entre le Chili et le consommateur prélèvent au passage un bénéfice beaucoup plus élevé, atteignant environ 8 millions, soit un profit total de 13 millions. Le prix de vente de l'iode par les Chiliens ne dépasse guère le prix de revient dans les usines françaises qui serait voisin de 18 francs. La Norvège et le Japon sont aujourd'hui de nouveaux producteurs d'iode. Indépendamment de l'iode consommé chez lui, le Japon a exporté, depuis 1902, les quantités suivantes :

1902.....	1.800 kilos.
1903.....	15.000 —
1904.....	30.000 —
1905.....	50.000 —
1908.....	75 000 —

La fabrication de l'iode au Japon est relativement récente, et, cependant, ce pays fournit depuis quelque temps une grande partie de la consommation mondiale et a supplanté l'Ecosse, jadis principal fournisseur de ce métalloïde. Il y a, dix ans, cette fabrication était très rémunératrice; elle l'est moins aujourd'hui à cause de la concurrence et de la rareté de la matière première. Les principales localités où l'on prépare l'iode sont : Hokkaïdo et les préfectures de Chiba, Kanajawa, Yamaguchi, Schiznoka. Les algues utilisées au Japon pour cette fabrication appartiennent surtout aux genres *Ecklonia*, *Laminaria* et *Sargassum*.

D'après Molinari (1), les usines européennes auraient produit : 180.000 kilos d'iode en 1911; en comptant 60.000 kilos pour le Japon, nous arrivons à une production mondiale voisine de 700.000 kilos.

Europe.....	180.000 kilos.
Chili.....	438 000 —
Japon.....	60.000 —

Au prix actuel de 40 francs, on voit que la valeur marchande de l'iode représente environ 28.000.000 de francs, chiffre amplifié considérablement si nous examinons la valeur de tous les produits de transformation de l'iode.

(1) Matignon. *Revue des sciences*, mai 1914, p. 516.

L'Allemagne était la plus grande importatrice d'iode.
Voici quel était le tableau de ses importations :

1905	377.000 kilos.	
1906	297.000	—
1908	194.000	—
1909	369.000	—
1910	362.000	—
1911	302.900	—

L'iode importé en Europe, en 1911, se répartissait
ainsi suivant son origine :

Chili	235.000 kilos.	
Pérou	22.000	—
Norvège	14.800	—
Japon	7.600	—

CHAPITRE IX

AVENIR DE CETTE INDUSTRIE

La consommation de l'iode augmente chaque jour ; il est à l'heure actuelle l'antiseptique le plus universellement apprécié. Il n'y a pas un de ses composés qui ne joue un rôle thérapeutique dans certaines maladies, l'iode est bien l'élément qui tient la plus grande place dans la pharmacopée moderne. Universellement répandu dans le monde organique, il doit y jouer un rôle considérable ; nous connaissons déjà la place importante qu'il tient dans la glande thyroïde, mais il paraît très probable que l'avenir nous montrera l'iode jouant dans les réactions biologiques le rôle d'un important catalyseur. Il n'est donc pas douteux que la consommation de l'iode ne soit appelée à grandir avec le temps. Les gisements de nitrate naturels du Chili sont limités ; on peut admettre qu'ils seront épuisés dans une centaine d'années ; il restera bien dans le même pays d'autres gisements salifères : sulfate de sodium, sulfate d'alumine, caliches pauvres, etc., mais ces derniers sont-ils iodifères ? D'ailleurs, même s'ils contenaient de l'iode, ils devraient être exploités uniquement pour l'extraction de l'iode, et alors le prix de revient de ce dernier augmenterait dans des

proportions considérables. D'ailleurs aussi, le caliche ou salpêtre brut en roche a une teneur moyenne de 0,5 pour 100 d'iode, plus faible que celle du goémon de fond, tel qu'il est retiré de la mer avec toute son eau d'imbibition.

Donc, n'oublions pas que l'épuisement des gisements de nitrates n'est plus qu'une question de quelques dizaines d'années au plus, tandis que les plantes maritimes présentent une source inépuisable parce qu'elles repuisent toujours de nouvelles quantités d'iode, de brome, de potasse, d'azote dans la mer, dans cet immense réservoir qui est toujours à nouveau alimenté par tout ce qui lui revient, et continuellement, de la terre.

Il apparaît donc comme probable que l'industrie de l'iode reviendra aux collecteurs d'iode de la mer, varechs et, sans doute, animaux marins, chez lesquels on a reconnu dans ces dernières années souvent des teneurs en iode très élevées.

Par exemple, certaines éponges tropicales contiennent de 8 à 14 pour 100 d'iode. Mais alors les méthodes d'extraction devront se perfectionner de manière à ne pas détruire les matières organiques qui accompagnent l'iodé et à ne pas perdre une fraction assez sérieuse de cet élément pendant l'incinération. L'industrie de l'iode de la mer, après avoir traversé une crise assez prolongée, reprendrait ainsi la première place ; ce serait là un de ces recommencements qui ne sont pas rares, ni dans la science, ni dans l'industrie. Les théories aujourd'hui désuètes sont souvent les théories triomphantes de demain (1).

(1) C. Matignon. *Revue des sciences*, mai 1914, p. 516.

CHAPITRE X

LES CENDRES DE VARECHS. — METHODES D'ANALYSES

A. RECHERCHE QUALITATIVE RAPIDE. — Ce mode permet de trouver les plus petites traces d'iode dans les substances végétales.

Technique. On calcine, par exemple, 50 grammes d'algues non lavées dans un petit creuset ouvert, puis on traite le charbon qui en provient et encore chaud avec environ 100 grammes d'eau distillée bouillante et on filtre. On verse une portion de la liqueur filtrée dans un tube de 20 à 25 centimètres de longueur et de 2 à 3 centimètres de diamètre. Cela fait, on ajoute à ce liquide un peu d'empois et l'on verse goutte à goutte un soluté de chlore. L'iode, rendu libre par le chlore, bleuit l'amidon.

B. RECHERCHES QUANTITATIVES. — *Procédé Vincent.* — Les méthodes exactes proposées pour doser l'iode dans les solutions d'iodures sont très nombreuses, mais il est des cas où le chimiste est dans la nécessité d'employer une méthode rapide, utilisant un matériel analytique aussi restreint que possible, c'est ce qui arrive notam-

ment lorsqu'il s'agit de déterminer la teneur en iode des cendres de varechs qu'il est souvent nécessaire d'analyser sur place. Les méthodes courantes, distillation avec un persel de fer, oxydation au nitrite, etc., nécessitent un outillage compliqué et ne peuvent être employées. Aussi utilise-t-on, en France, un procédé appliqué par Vincent et qui permet d'arriver rapidement, sinon très exactement au but. Voici les réactions qu'il utilise ; la solution provenant des cendres de varechs est additionnée d'acide chlorhydrique et d'eau d'amidon, puis on y verse à la burette une solution diluée d'hypochlorite de soude jusqu'à ce que la teinte d'abord bleue, puis verte, puis brune, puis orangée, vire enfin au jaune franc ; à ce moment, l'iode est passé à l'état d'iodure. On y ajoute alors, peu à peu, une solution titrée de bisulfite de sodium qui, réduisant la solution, y fait apparaître les mêmes colorations dans l'ordre inverse et enfin décolore la liqueur ; le titre en iode est donné par le nombre de centimètres cubes de bisulfite employés, la valeur de celui ci ayant été déterminée en utilisant une solution type d'iodure pur qu'on a traité de la même manière.

Cette méthode présente quelques inconvénients ; d'abord, le virage de l'orangé au jaune est parfois assez délicat à fixer, puis la solution de bisulfite diminue rapidement de valeur, et l'on doit en déterminer le titre au début de chaque série de dosages ; enfin, il existe une source bien plus grave d'erreurs insoupçonnée jusqu'ici et qui provient de l'emploi de l'hypochlorite. En effet, la quantité de cet oxydant varie énormément suivant les impuretés des cendres à analyser, celles-ci contenant des quantités très différentes de sulfures, cyanures, hyposulfites qui doivent nécessairement être oxydés par l'hypochlorite. Certains échantillons demandent par

exemple vingt fois plus d'eau de Javel que d'autres ; or, celle-ci n'est jamais exempte de chlorates, et ce dernier, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se décompose lentement et fournit un excédent de chlore qui continue à oxyder la solution même.

Après le virage final qui se trouve ainsi dépassé, la quantité de bisulfite de retour se trouve ainsi plus forte, et le chiffre en iode est majoré d'autant plus que l'on avait employé une quantité plus forte d'hypochlorite et que ce réactif était plus ancien et, par conséquent, plus chargé en chlorate. C'est ainsi qu'en opérant avec une cendre de varechs très sulfureuse, il arrive parfois qu'on trouve un résultat trop fort de 10 pour 100 ; si l'on attend quelque peu entre l'instant de virage et l'addition de bisulfite, l'erreur augmente naturellement et peut atteindre 20 pour 100 après cinq minutes d'attente. Dans une expérience où M. Auger (*Bull. Soc. chim.*) (1) avait laissé exprès la liqueur oxydée douze heures avant de la réduire, le chiffre d'iodure trouvé était cent fois plus fort que le chiffre exact. C'est là qu'il faut chercher l'origine des valeurs essentiellement variables qui rendent la méthode incertaine. M. Auger utilise, depuis 1911 environ, une autre réaction qui, tout en permettant d'opérer aussi rapidement et avec peu de matériel, donne des résultats absolument exacts, c'est celle qui consiste à oxyder l'iodure par le permanganate de potasse et à doser l'iodate formé.

La méthode primitive de Pean de Saint-Gilles a été modifiée par divers analystes et surtout par Groeger. Ce dernier, au lieu de mesurer le permanganate utilisé pour l'oxydation, sépare par filtration la solution oxydée du MnO_2 et dose l'iodate dans la liqueur claire.

(1) Auger. *Bull. Soc. chim.*, 1902, vol. II, p. 615-617.

Récemment, Bernier et Péron ont utilisé cette méthode en supprimant l'ennuyeuse filtration du bioxyde par le prélèvement d'une partie aliquote du liquide surnageant le précipité. Ces deux derniers procédés ne permettent cependant pas d'effectuer le dosage proposé par suite de la présence, dans la liqueur, des produits d'oxydation du cyanure, entre autres, des nitrites. Le procédé que M. Auger emploie permet d'opérer avec des solutions contenant, outre les chlorures et les bromures, des quantités quelconques de sulfures, cyanures, sulfocyanates, sels ammoniacaux ou nitrites. La solution contenant environ 0,05 d'iode est additionnée de 5 centimètres cubes de soude à 36 degrés Beaumé et chauffée au bain-marie. On y verse peu à peu une solution concentrée de permanganate jusqu'à ce que la nuance de la solution indique un excès de celui-ci. Après cinq minutes de chauffage, la liqueur violacée est diluée à 250 centimètres cubes environ, acidulée franchement par l'eau acétique, puis additionnée d' H_2O^2 ordinaire jusqu'à disparition du MnO^2 , l'excès de celle-ci est détruit en ajoutant quelques gouttes de permanganate dilué jusqu'à nuance brun rose, et, enfin, on verse avec précaution de l'eau oxygénée diluée (à 2 vol. environ) jusqu'à disparition exacte de la nuance brune; on ajoute alors un gramme de KI , 5 centimètres cubes d' HCl , et dose l'iode formé à l'hyposulfite. En opérant ainsi, M. Auger a obtenu des résultats parfaits avec des solutions contenant pour 0,05 d'iode, 50 fois plus de NaNO_2 , CNK , Na_2S , CNOK , NH_4Cl . Il a remarqué, dans le courant de cette recherche, qu'il était absolument nécessaire d'opérer en présence d'alcali en excès; avec des solutions neutres, les résultats sont toujours trop faibles.

Nous nous sommes servi pour nos dosages de cette

dernière méthode, concurremment avec les méthodes volumétrique et pondérale de la chimie analytique. Nous les avons contrôlées les unes par les autres afin d'avoir des dosages aussi exacts que possible. Dans les usines d'iode de Bretagne, les chimistes n'ont pas besoin de savoir à 0,01 près la quantité d'iode que renferment les cendres apportées à l'usine et qui proviennent de l'incinération d'un groupe hétérogène d'algues et de matières étrangères de toutes sortes, aussi ont-ils recours à la méthode volumétrique.

1. *Méthode volumétrique.* — Prélever un échantillon sur les cendres obtenues par incinération. Pulvériser finement cet échantillon; tamiser, pulvériser finement le résidu et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne reste plus de résidu. On mélange avec soin la poudre obtenue. On en prend 100 grammes que l'on dissout dans l'eau distillée bouillante, porter à 1.000 centimètres cubes dans un ballon jaugé. Filtrer. Prélever 10 centimètres cubes de cette solution, les placer dans une petite ampoule à décantation avec 30 centimètres cubes environ de SO^+H^2 dilué au dixième. Laisser tomber dans le liquide un petit cristal de nitrite de sodium. Boucher aussitôt, agiter pour amener la dissolution, dans le sulfure de carbone, de l'iode mis en liberté. Laisser reposer pendant quelques minutes. Quand les deux liquides se sont bien séparés, laisser écouler le sulfure de carbone qui forme la couche inférieure dans un flacon de 200 centimètres cubes environ, muni d'un bon bouchon. Verser dans l'ampoule encore 30 centimètres cubes de sulfure de carbone, agiter, et, après séparation, faire écouler dans le flacon comme ci-dessus. Recommencer ce lavage jusqu'à ce que le sulfure de carbone ajouté cesse de se

colorer. L'épuisement terminé, laver le CS^2 par agitation avec de l'eau distillée et neutraliser l'excès de SO^3H^2 par une pincée de bicarbonate de soude. Avec la burette, verser par petites portions une solution décimale récente d'hyposulfite de soude (à 24 gr. 8) dans le liquide sulfocarboné. Après chaque addition, boucher le flacon et agiter convenablement pour assurer le mélange des deux liquides difficilement miscibles. Continuer jusqu'à ce que la liqueur violette soit exactement décolorée, soit Ncc. de solution N/10 d'hyposulfite. Le poids moléculaire de l'iode étant de 127, la proportion de l'iode pur contenu dans 100 grammes de cendres sera :

$$\frac{12,7 \times N \times 100 \times 10}{1.000 \times 10} = \text{lode dans 100 gr. de cendres.}$$

II. *Méthode pondérale.* Peser 100 grammes de cendres, les mettre dans un ballon jaugé et compléter à 1.000 centimètres cubes avec de l'eau distillée. Chauffer légèrement pour obtenir la dissolution complète des matières solubles. Laisser refroidir et filtrer. A 100 centimètres cubes du filtrat placé dans un vase à précipité, ajouter un excès de nitrate d'argent en solution et de l'acide azotique, de manière à décomposer les carbonates. Rendre ensuite la liqueur fortement ammoniacale et laisser reposer une heure après avoir agité vigoureusement pour rassembler le précipité. Laisser reposer environ une heure. Recueillir le précipité sur un filtre ; le laver d'abord à l'eau ammoniacale et ensuite à l'acide azotique dilué. Faire sécher le filtre à l'étuve et calciner dans un creuset de porcelaine taré. Le poids d'iodure d'argent obtenu multiplié par 0,5401 donne la quantité d'iode contenue dans les 100 centimètres cubes de la

liqueur ; ce poids, multiplié par 10, donne la teneur pour 100 en iode.

Les cendres des varechs, désignées improprement sous le nom de soude de varechs et qui sont utilisées pour l'extraction des sels de potasse et de soude, renferment une proportion d'iode très variable. Cette teneur dépend de plusieurs causes dont la plus importante, comme nous le verrons plus loin, est la nature, l'espèce de goémon qui a servi à la préparation de l'iode.

Les causes de variations de composition sont donc de plusieurs ordres. Si, en effet, suivant la nature de l'algue, c'est-à-dire suivant le terrain dans lequel la plante vit d'ordinaire et les circonstances dans lesquelles elle se développe, nous concevons qu'elle ait des compositions différentes, il est facile de s'assurer sur une même espèce que, suivant la saison, la composition de la plante subit également des variations notables. De plus, suivant l'état dans lequel le varech a été pris au moment de l'incinération, s'il est sec ou mouillé d'eau de mer, s'il a été préalablement lavé ou non. Nous verrons plus loin que s'il a plu sur le goémon étendu sur la dune avant qu'il ne soit sec et mis en tas, ce lavage contribue à diminuer sa richesse en iode et, par conséquent, celle des cendres provenant de son incinération. La teneur en iode varie aussi suivant la température à laquelle la cendre a été portée. La composition des végétaux marins est donc aussi variable que celle des végétaux terrestres au point de vue du rapport des matières minérales à la matière sèche. La composition des cendres varie aussi beaucoup avec la partie de l'algue employée, l'âge de l'algue, son lieu de récolte (latitude) et surtout aussi selon l'époque de cette récolte. La teneur en iode est tellement variable d'un jour à l'autre et à tous les points de vue, qu'il est pour

ainsi dire absolument impossible de retrouver pour une espèce donnée, en se plaçant toujours dans les mêmes conditions, la même quantité d'iode à l'analyse. Ainsi donc, si les produits bien triés par des savants consciencieux donnent des résultats aussi différents d'une espèce à l'autre et d'une localité à l'autre, on doit s'attendre à trouver des variations considérables dans les cendres de varechs de localités différentes où les espèces varient et où les profondeurs varient aussi notablement ainsi que les soins apportés à la récolte, au séchage et à l'incinération. Ainsi, si la teneur en iode déterminée par un même expérimentateur sur différents *Fucus*, varie d'une espèce à l'autre, nous trouverons, pour une même espèce, des nombres fort différents déterminés par différents expérimentateurs. Tandis que les cendres de la *L. saccharina*, par exemple, contiennent, d'après Marchand, 2,73 pour 100 d'iode, Witting n'en trouve que 0,73 pour 100, Gautier 0,88, et nous même 0,35.

Théoriquement donc on peut dire qu'il est à peu près impossible de donner une idée assez approchée de la teneur en iode exacte des cendres de varechs, à moins d'opérer sur des masses énormes et de s'en tenir à une moyenne. En dernier lieu, en comparant la teneur en iode des cendres préparées dans un laboratoire et des cendres produites dans les fosses à incinération, on a reconnu que cette dernière méthode, par trop primitive, fait perdre des quantités énormes d'iode. On ne s'étonnera donc pas que les proportions d'iode trouvées par nous dans les cendres des varechs que nous avons calcinés en nous plaçant dans les meilleures conditions pour éviter toute déperdition d'iode, soient plus élevées que la moyenne générale des chiffres trouvés dans les soudes de varechs sortant du four.

Avant de passer aux différents tableaux où sont indiqués les résultats de nos recherches, qui ont été le principal but de notre travail, voici la composition moyenne des cendres de varechs provenant d'un grand nombre d'échantillons de *Fucus* récoltés sur les côtes françaises et analysées par Golfier-Bessayre. On voit que les divers éléments varient entre des limites très éloignées :

Matières solubles . . .	20,5 à 76,8 p. 100
Sulfate de potasse . . .	2,4 à 43,6 —
Chlorure de potassium . .	0,4 à 3 —
Iodure de potassium . . .	0 à 0,36 —
Chlorure de sodium . . .	9,6 à 69,9 —
Carbonate de sodium . . .	0 à 16,7 —
Sulfate de sodium . . .	0 à 35,5 —

Les charrées de soude, ou parties insolubles, utilisées comme engrais, contiennent surtout comme éléments intéressants le phosphate de chaux dans une proportion variant de 10,56 à 6,44 p. 100.

Tous nos prélèvements d'algues ont été faits, d'une part, dans la baie de Saint-Malo, à l'embouchure de la Rance, à la Richardais, charmante petite station balnéaire et, d'autre part, sur l'Atlantique, près du sémaphore de Pen Hir, au nord-ouest de Brest et aux environs du Conquet. Les algues recueillies étaient en partie mises à sécher au soleil ou à l'air libre, sur la plage même, dans de larges caisses de bois à rebords très peu élevés ; de cette façon, le sel effleurit pendant la dessiccation n'était pas perdu et se rassemblait à la partie inférieure de ces boîtes. En hiver, la dessiccation avait lieu dans un four de cuisine, jusqu'à efflorescence, dans de larges récipients où se recueillaient totalement les sels effleuris, riches en iodures. Ces algues étaient ensuite

coupées en menus morceaux, on y ajoutait tout le sel recueilli et on calcinait soigneusement le tout au creuset ou à la capsule de porcelaine sans dépasser le rouge sombre, en ayant soin de remuer constamment la masse. Nous avons eu aussi l'occasion de calciner des goémons, verts, sans aucune dessiccation préalable, de façon à voir la différence de rendement en iode, des cendres de produits secs ou verts.

En moyenne, le goémon frais renferme 15 p. 100 de goémon sec et 85 p. 100 d'eau. Ces 15 p. 100 de goémon sec se partagent en matière organique : 8 p. 100, et matière inorganique : 7 p. 100. La matière organique est une matière mucilagineuse, l'algine brute, se composant de 85 p. 100 d'une matière hydrocarbonée à 4 p. 100 d'azote et 15 p. 100 de cellulose. La matière inorganique se compose de 30 p. 100 de sels divers que nous avons énumérés plus haut.

Nous avons trouvé que 5.000 grammes de varechs frais donnaient après une bonne dessiccation, 800 à 1.000 grammes de varechs secs donnant eux-mêmes 90 à 100 grammes de cendres. Le tableau suivant montre quelle marche nous avons suivie pour étudier la teneur en iode des algues dans de différentes conditions :

Variations constantes de la teneur en iode, suivant :

I. — La nature de l'algue	{	Phœophycées.
		Floridées.
		Chlorophycées.
		Cyanophycées.
II. — La partie de l'algue	{	Stipè.
		Thalle.
III. — L'âge de l'algue.	{	Jeune.
		A maturité.
		Vieille.
IV. — La provenance de l'algue.	{	Algues de rives.
		— d'épaves.
		— de fond.
V. — La latitude.	{	Manche.
		Atlantique.
VI. — L'époque de la récolte	{	Printemps.
		Été.
		Automne.
		Hiver.
VII. — L'état hygrométrique de l'algue au moment de l'incinération.	{	A l'état frais.
		— sec.

Nota. — Nous avons toujours procédé à l'analyse de plusieurs échantillons de la même espèce, et en nous plaçant autant que possible toujours dans les mêmes conditions. Les chiffres indiqués dans les tableaux sont donc une moyenne générale des résultats trouvés pour une même espèce. Sans cette façon d'opérer, il serait impossible de donner une analyse quantitative des varechs, même approximative.

CHAPITRE XI

TENEUR EN IODE DES ALGUES DE BRETAGNE

I. — *Résultats de l'analyse qualitative.* — L'essai qualitatif nous a toujours donné de l'iode dans toutes les espèces.

II. — *Résultats de l'analyse quantitative.* — (Moyenne générale.)

Tableau

TABLEAU I

ESPÈCES	IODE dans 100 gram. de cendres	ESPÈCES	IODE dans 100 gram. de cendres
Plantes du littoral :		Laminariacées :	
Zostera marina.....	0,0460	Laminaria bulbosa..	0,084
Cyanophycées :		Laminaria saccharina	0,350
Néant.		Fucacées :	
Chlorophycées :		Fucus stenobulus...	0,421
Ulva lactuca.....	0,300	— stenophyllus ..	0,200
Enteromorpha com-		— vesiculosus ..	0,070
pressa.....	0,351	— serratus	0,251
Gracillaria confervoï-		— nodosus	0,074
des	0,0360	— siliquosus....	0,200
Cladophora arcta. ...	0,0461	— loreus	0,090
Ulothrix flacca.....	0,031	— canaliculatus.	0,210
Phaeophycées :		— platycarpus ..	0,280
Chorda filum	0,250	— ceramoïdes ..	0,081
Chorda tomentosa...	0,281	— dictyota dicto-	
Laminariacées :		toma.....	0,100
Laminaria digitata		Floridées :	
(flexicaulis)	0,510	Chondrus crispus...	0,051
Laminaria hyperborea			
(cloustoni)	0,380		

Les Laminariacées sont, non seulement les plus répandues et les plus abondantes des algues marines, mais aussi les plus riches en sels de potasse, en iode, en brome et en matière mucilagineuse. Elles sont, par ce fait, les plus intéressantes des algues marines pour leur exploitation industrielle, à part toutefois les Sargasses qui appartiennent aussi aux algues brunes. Autrefois très négligées, les Laminariacées attirent de plus en plus l'attention sur des applications qui varient selon les pays dans lesquels ces algues sont devenues l'objet d'exploitations industrielles. C'est ainsi qu'elles ont été reconnues chez nous, en Europe, comme les algues marines les plus utiles à la préparation de l'iode par la voie de leur incinération. Aussi, les Américains sont-ils sur le point d'exploiter les Laminariacées des côtes du Pacifique pour en extraire les sels de potasse. Les Japonais exploitent les Laminariacées depuis longtemps déjà pour en récolter la matière organique mucilagineuse azotée qui, chez eux, comme en Chine, forme la base de produits alimentaires de la plus grande importance.

Moins abondantes en grande agglomération que les Laminariacées sont les Fucacées, famille la plus connue des algues brunes. Elles croissent dans la partie supérieure de la zone que découvre chaque marée et sont, par le fait, comprises dans le goémon « de rives ».

Les dosages précédents ont été faits dans les mêmes conditions et à une époque (septembre) où, comme nous le verrons, la richesse en iode de l'algue est particulièrement grande. Nous voyons donc déjà que ce sont les Phœophycées qui sont les plus riches en iode et, parmi elles, les Laminariacées, puis les Fucacées. La *Laminaria digitata*, syn. *flexicaulis*, est celle qui contient le plus d'iode et, avec elle, les *Fucus stenobolus*, *stenophyllus*,

canaliculatus et platycarpus. Nous laisserons de côté, dans notre étude, les algues les plus pauvres en iode qui servent surtout d'engrais. Nous étudierons donc plus spécialement les algues suivantes :

Laminaria digitata (flexicaulis) — *Laminaria cloustoni* (hyperborea) — *Laminaria bulbosa* — *Laminaria saccharina* — *Fucus stenobolus* — *Fucus stenophyllus* (queue de vache) — *Fucus vesiculosus* — *Fucus serratus* (Black wrack, sea Oak) — *Fucus nodosus* (Yellow wrack) — *Fucus siliculosus* — *Fucus canaliculatus* — *Fucus platycarpus*.

TABLEAU II

Variations dans le stipe ou le thalle

(Les dosages ont été effectués à la même époque que précédemment)

ESPÈCES	STIPE	THALLE
<i>Laminaria digitata</i>	0,300	0,200
— <i>cloustoni</i>	0,251	0,151
— <i>bulbosa</i>	0,060	0,021
— <i>saccharina</i>	0,280	0,070
<i>Fucus stenobolus</i>	0,324	0,100
— <i>stenophyllus</i>	0,122	0,090
— <i>vesiculosus</i>	0,054	0,030
— <i>serratus</i>	0,162	0,100
— <i>nodosus</i>	0,060	0,031
— <i>siliculosus</i>	0,150	0,060
— <i>canaliculatus</i>	0,120	0,052
— <i>platycarpus</i>	0,200	0,100

On voit donc, d'après ce tableau, que le stipe est toujours plus riche en iode que le thalle de la même algue. Voyons maintenant les variations suivant l'âge de la plante.

TABLEAU III

Variations suivant l'âge de la plante

(Prélèvements et dosages effectués en septembre 1914, à la même date. Iode dans 100 grammes de cendres)

ESPÈCES	JEUNES	A MATURITÉ	VIEILLES
<i>Laminaria digitata</i>	0,450	0,562	0,400
— <i>cloustoni</i>	0,352	0,483	0,300
— <i>bulbosa</i>	0,091	0,125	0,110
— <i>saccharina</i>	0,351	0,451	0,412
<i>Fucus stenobolus</i>	0,400	0,600	0,500
— <i>stenophyllus</i>	0,194	0,253	0,150
— <i>vesiculosus</i>	0,080	0,150	0,098
— <i>serratus</i>	0,250	0,200	0,200
— <i>nodosus</i>	0,080	0,100	0,050
— <i>siliquosus</i>	0,252	0,300	0,151
— <i>canaliculatus</i>	0,200	0,312	0,200
— <i>platycarpus</i>	0,250	0,300	0,200

C'est lorsque la plante est à maturité, c'est-à-dire en pleine vitalité et, généralement, en été et en automne, qu'elle contient une plus grande quantité de metalloïde. Les extracteurs d'iode ont, en effet, reconnu que les *Fucus* dont les cendres renferment le plus d'iode sont ceux qui croissent à quelque profondeur dans la mer et

qui, étant arrachés par le mouvement des eaux à l'époque de leur maturité, sont jetés à la côte par les vagues.

Lorsqu'on examine un pied de *Fucus* arrivé à maturité, on voit perler au sommet des branches de petites gouttelettes gélatineuses légèrement orangées qui, examinées à un fort grossissement, se montrent remplies d'ovules.

TABLEAU IV

Variations suivant la provenance de l'algue

DOSAGES DE OCTOBRE 1914	GOEMON de fond	GOEMON d'épaves varechs flottés	GOEMON de rives
Les différents essais effectués sur des cendres résultant de l'incinération du mélange de diverses espèces nous ont donné, en moyenne, pour 100 gr. de cendres :	0,490	0,322	0,210

Le goémon de rives est principalement constitué d'algues rouges et de Fucacées, de Zostères qui sont des Naïadacées (Monocotylédones). Il est coupé près du rivage et s'emploie souvent comme engrais. Il est moins riche en iode que le goémon de fond. Celui-ci est le plus riche ; il est principalement composé de Laminariacées, sinon exclusivement. C'est ce goémon de fond que les Anglais nomment « Kelp ». Il vient de la haute mer et les goémonniers bretons l'appellent « Tali ». Quant au goémon d'épaves qui, comme le nom l'indique, est rejeté sur le rivage, il provient des bas-fonds et est plus riche

en iode que celui de rives, moins toutefois que celui de fond, car, ainsi que nous le verrons, il a déjà été lessivé par la mer qui lui a enlevé beaucoup de ses sels.

TABLEAU V

Variations suivant la latitude (localité). — Septembre 1914

(Prélèvements faits à la même date.)

ESPÈCES	IODE DANS 100 GRAMMES DE CENDRES	
	MANCHE	Océan Atlantique
	DINARD	SÉMAPHORE DE PEN HIR
<i>Laminária digitata</i> . . .	0,501	0,530
— <i>cloustoni</i> . .	0,352	0,421
— <i>bulbosa</i> . . .	0,071	0,091
— <i>saccharina</i> . .	0,300	0,321
<i>Fucus stenobolus</i> . . .	0,452	0,410
— <i>stenophyllus</i> . .	0,250	0,201
— <i>vesiculosus</i> . . .	0,050	0,060
— <i>serratus</i>	0,280	0,284
— <i>nodosus</i>	0,070	0,075
— <i>siliquosus</i> . . .	0,184	0,175
— <i>canaliculatus</i> . .	0,222	0,230
— <i>platycarpus</i> . .	0,300	0,400

Dans le département du Finistère, sur l'Océan Atlantique, la teneur en iode des différentes espèces d'algues soumises à l'analyse paraît plus élevé que celle des algues de la Manche. Les prélèvements ayant été faits à la même époque, ou peut s'en faut, à quoi peut-on attribuer cette différence de composition ? Peut-être à la différence de température des deux mers ou à la profondeur de la mer qui était beaucoup plus grande à l'endroit où furent cueillies les algues de l'Atlantique qu'à celui où elles furent prélevées dans la Manche.

La plus grande variation de la teneur en iode, après a variation suivant l'espèce d'algue examinée, semble dépendre surtout de l'époque à laquelle se fait la récolte de l'algue.

TABLEAU VI. — Variations aux différentes saisons

ANNÉE 1914 — ESPÈCES												
	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOUT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
<i>Laminaria digitata</i>	0,350	0,35	0,30	0,40	0,20	0,30	0,310	0,520	0,355	0,350	0,30	0,22
— <i>cloustoni</i>	0,38	0,382	0,37	0,30	0,20	0,25	0,20	0,20	0,20	0,25	0,35	0,35
— <i>bulbosa</i>	0,070	0,070	0,075	0,080	0,06	0,06	0,084	0,080	0,084	0,06	0,081	0,070
— <i>saccharina</i>	0,20	0,25	0,28	0,32	0,35	0,30	0,30	0,25	0,25	0,20	0,20	0,151
<i>Fucus stenobolus</i>	0,200	0,25	0,35	0,400	0,40	0,420	0,420	0,45	0,42	0,380	0,25	0,20
— <i>stenophyllus</i>	0,100	0,150	0,170	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,22	0,15	0,10
— <i>vesiculosus</i>	0,05	0,05	0,06	0,06	0,08	0,07	0,06	0,07	0,075	0,07	0,03	0,04
— <i>serratus</i>	0,190	0,190	0,200	0,230	0,220	0,22	0,200	0,200	0,251	0,25	0,160	0,150
— <i>nodosus</i>	0,05	0,04	0,05	0,070	0,070	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,04
— <i>siliquosus</i>	0,06	0,08	0,10	0,10	0,122	0,15	0,20	0,15	0,15	0,20	0,10	0,055
— <i>canaliculatus</i>	0,08	0,06	0,170	0,160	0,21	0,180	0,180	0,190	0,195	0,180	0,165	0,10
— <i>platycarpus</i>	0,15	0,12	0,20	0,25	0,281	0,250	0,20	0,28	0,25	0,22	0,20	0,10

C'est donc en été et en automne, et principalement en mai et septembre, que les algues contiennent le plus d'iode. La fructification de la *Laminaria cloustoni* ayant lieu en hiver, on ne sera pas étonné que ce soit à cette saison de l'année que cette algue présente sa plus grande richesse en iode. Pour les autres espèces, la quantité d'iode trouvée semblerait indiquer que leur période de maturité, époque de leur teneur maximum, est voisine de septembre ou octobre.

La richesse en iode peut, en dernier lieu, dépendre de l'état hygrométrique de l'algue au moment de l'incinération. Toutefois, cette teneur en iode est imputable au mode de traitement lui-même et non à la variété d'algue exploitée.

TABLEAU VII

Variations suivant l'état hygrométrique de la plante
à l'incinération

ESPÈCES	IODE POUR 100 GR. DE CENDRES	
	GOÉMONS SECS	GOÉMONS VERTS
<i>Laminaria digitata</i>	0,510	0,551
— <i>saccharina</i>	0,350	0,400
<i>Fucus stenobolus</i>	0,421	0,501
— <i>stenophyllus</i>	0,200	0,210
— <i>vesiculosus</i>	0,070	0,157
— <i>serratus</i>	0,251	0,301
— <i>siliquosus</i>	0,200	0,225
— <i>nodosus</i>	0,074	0,081

Les cendres résultant de la calcination des goémons verts à leur sortie de l'eau sont plus riches en iode que celles provenant de la même quantité de cendres de goémons secs. C'est pour cette raison que les industriels tendent de plus en plus à calciner les goémons verts. Cette déperdition d'iode vient de ce que, en séchant, le goémon perd une partie de ses principes salins. C'est d'ailleurs pour cette raison que de mai à septembre, par exemple, on récolte beaucoup moins que de septembre à mai, mais qu'on n'obtient, quoi qu'on fasse, dans l'été, que le tiers environ du rendement obtenu en hiver, alors que c'est à cette dernière époque de l'année que les algues sont le moins riche en iode.

CONCLUSIONS

De nos recherches personnelles, il résulte que les côtes de Bretagne sont particulièrement fertiles en algues de toutes sortes, surtout en Phœophycées dont les plus riches en iode d'entre elles et les plus communément recueillies pour l'industrie qui nous occupe sont les Laminaires et les Fucus.

Dans les différents tableaux de notre travail, nous avons essayé de montrer combien étaient grandes les variations de teneur en iode de ces algues, et nous en sommes arrivé aux conclusions suivantes :

1° Au point de vue de l'espèce, la *Laminaria digitata* (*flexicaulis*) la *Laminaria cloustoni* (*hyperborea*) et le *Fucus stenobolus* sont les plus riches en iode. (Voir tableau I, page 96.)

2° Le stipe de ces plantes renferme ordinairement plus d'iode que le thalle. (Voir tableau II, page 98.)

3° C'est quand l'algue est à maturité, c'est-à-dire en pleine fructification, qu'elle est le plus riche en iode. (Voir tableau III, page 99.)

4° Le goémon de fond renferme beaucoup plus de métal-
loïde que le goémon de rives ou que le goémon d'épaves.
(Voir tableau IV, page 100)

5° Les algues des côtes de Bretagne baignées par
l'Atlantique paraissent être un peu plus riches en iode
que celles des côtes de la Manche, ce qui semblerait
tenir à la différence de profondeur ou de température des
deux mers. (Voir tableau V, page 101.)

6° C'est en été et en automne, particulièrement en
mai, en septembre et octobre, que la teneur en iode est
la plus élevée dans les algues ; cette période correspond
d'ailleurs à l'époque de leur maturité. (Voir tableau VI,
page 103.)

7° Les goémons verts sont plus riches en iode que les
mêmes goémons secs, parce que ceux-ci, soumis aux
intempéries, ont été plus ou moins lessivés par les eaux de
pluie ou, exposés au soleil, perdent ainsi par efflorescence
une partie de leurs principes primitifs. (Voir tableau VII,
page 104.)

8° Il faut donc supprimer le séchage à l'air libre du
goémon ; pour la calcination des algues, faire usage,
non de fosses, mais de fours spéciaux ou d'appareils à
distillation, ce qui évite une perte d'iode assez grande,
due à sa volatilisation par un excès de chaleur. C'est
ainsi que la richesse en iode des cendres préparées au
laboratoire et dans le procédé des fosses montre que
cette dernière méthode d'incinération fait perdre des
quantités énorme d'iode. (Voir tableau page 59.)

9° D'après Thiercelin, la fermentation préalable des
varechs semble diminuer la déperdition d'iode en empê-
chant la formation de cyanure d'iode volatil.

10° Disons en terminant que, en Bretagne, à part de rares exceptions, la plupart des usines d'iode possèdent un matériel de fabrication précaire et primitif et, par ce fait même, obtiennent un rendement assez défectueux. Bien conduite, cette industrie pourrait, dans cette contrée, concurrencer celle des pays étrangers.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 25 juin 1917.
Le Président de la Thèse,
F. JADIN.

Vu
Montpellier, le 26 mai 1917.
Le Directeur de l'Ecole,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 26 juin 1917.
Le Recteur,
Ant. BENOIST.

BIBLIOGRAPHIE

1. DORVAULT. — Iodognésie. Chap. I. Sur l'« Historique de l'industrie de l'iode ».
2. *Bulletin de la Société d'encouragement à l'industrie nationale*, 1839, p. 315.
3. — 1846, p. 134.
4. *Rapport du jury international à l'Exposition universelle de 1867 à Paris*. Cl. 44. (Produits chimiques, par Balard.) Sur l'état naturel de l'iode.
5. GATIN et PERROT. — Les algues alimentaires d'Extrême-Orient. *Annales de l'Institut océanographique de France*, t. III. Mémoire I, 1911.
6. A. GAUTIER. — Comptes rendus Académie des sciences, t. CXXIX, 1899, p. 189.
7. JOUBIN. — La vie dans les océans. Flammarion, édit., Paris, 1916. Sur la flore algologique.
8. FLAHAULT. — Herborisations algologiques au Croisic. Lhomme, édit., Paris.
9. GUEGUEN. — *Bulletin des sciences pharmacologiques*, t. X, 1904, p. 225.
10. P. HARIOT. — *Atlas des algues de France*. Lhomme, édit., Paris.

11. Dr M. LANGERON. — Atlas colorié des plantes et des animaux des côtes de France. J.-B. Baillière, édit., Paris, 1906.
12. SAUVAGEAU. — Comptes rendus Académie des sciences, t. CLXIII, 1916, p. 174.
13. THOULET. — Guide pratique d'océanographie. Masson, édit.
14. GUIGNARD. — Ann. Sc. nat. bot., 7^e série, t. XV, 1892, p. 1-46. Sur l'industrie de l'iode.
15. CHABRIÉ. — Chimie appliquée, p. 280, 1905, t. I.
16. P. GLOESS. — Moniteur scientifique, mai-août-octobre 1916.
17. M.-P. GUÉRIN. — La récolte des goémons dans le Finistère. Revue scientifique, 16 janvier 1917, p. 4.
18. C. MATIGNON. — Revue des sciences, mai 1914, p. 511-516.
19. SOREL. — La grande industrie chimique minérale, vol. II.
20. SETCHELL. — Fertilizer resources of the United States. The Kelps of the United States and Alaska. Washington, 1912, 62 D. Congress. 2nd. Session. Senate documents n° 190.
21. *The Kelp Industry*. — Report of the board of Agriculture for Scotland on home industries in the Highlands and Islands. 1914, p. 118-131 b. d. 7564.
22. *Japanese iodine*. — Chem. and Drug., 17 février 1906.
23. C.-E. STANFORD. — On the manufacture of iodine. Chemical news, t. XXXV, p. 172, 1877.
24. D.-M. BALCH. — Chemistry of certain algae of the Pacific Coast. Potassium salts and iodine from. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1909, vol. I, p. 777-787.
25. BELISARIO DIAZ-OSSA. — La Industria de l'Yodo en Chile. Annales de la Société Yuimica Argentina, t. II, p. 29-46, mai 1913.

26. C.-E. STANFORD. — On the manufacture of kelp (abstract).
Chemical news, t. V, p. 167, 1862.
 27. — Distillation of seaweeds. Chemical news, t. XXXIV,
p. 237, 1876.
 28. *The Kelp Industry*. — Possibilities of revival. Times
engineering supplement, 29 mai 1912.
 29. E. ALLARY. — Bull. Soc. chimique, t. XXXV, p. 11, 1881.
 30. V. AUGER. — Bull. Soc. chim., 1912, vol. II, p. 615-617.
 31. A. GAUTIER. — Comptes rendus Académie des sciences,
t. CXXIX, 1899, p. 189.
 32. — Bull. Soc. chim., 3^e série, XXIX, p. 863, 1903.
 33. SCURTI. — Gazz. chim. ital., XXXVI, t. II, p. 619, 1906.
 34. A.-T. CAMERON. — The distribution of iodine in plant and
animal tissues. Journal of biological Chemistry Balti-
more, vol. XVIII, 1914, p. 335-380, et vol. XXIII,
1915, p. 1-39.
 35. — Kelp and other sources of potash. Journal of the
Franklin Institute, oct. 1913, p. 347-384.
 36. J. HENDRICK. — Journal of the Society of chemical indus-
try, 31 mai 1913, p. 565-574. The value of
seaweeds as raw materials for chemical industry.
 37. J.-W. TURENTINE. — Composition of the Pacific Kelps.
Journal of industrial engineering chemistry, 1912,
vol. IV, p. 431-435.
 38. — Journal of the Society of chemical industry, 1910,
p. 150.
 39. *Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1^{er} nov. 1913,
p. 667.
 40. *L'iode russe*. Journal de pharmacie et de chimie, 1915,
7^e s., t. XI, p. 315.
 41. *Source intarissable d'iode*. Journ. pharm. et chim., 1915,
7^e s., t. XXI, p. 207.
-

